

Capítulo 10

Fugacidad, actividad y propiedades exceso

Problemas resueltos

Problema 10.1. Calcule el coeficiente de fugacidad y la función (g^R/RT) para el SO_2 a $646,20\text{ K}$ y $394,20\text{ bar}$, utilizando

1. Las tablas de Lee-Kesler
2. La ecuación de Pitzer y Curl
3. La ecuación de estado de Peng y Robinson

Datos para el SO_2 :

$T_c = 430,8\text{ [K]}$, $P_c = 78,84\text{ [bar]}$ y $\omega = 0,245$ **Solución:**

1. **Usando las tablas de Lee-Kesler.**

Las siguientes relaciones

$$\ln(\phi_{SO_2}) = \frac{g_{SO_2}^R}{RT}$$
$$f_{SO_2} = \phi_{SO_2} \times P$$

indican que calculando el coeficiente de actividad se obtiene la totalidad de la información solicitada. Para ello primero deben calcularse las variables reducidas

$$T_r = \frac{T}{T_c} = \frac{646,2}{430,8} = 1,5$$
$$P_r = \frac{P}{P_c} = \frac{394,20}{78,84} = 5$$

El sistema es supercrítico y por lo tanto no habrá dos fases en equilibrio. Con los valores reducidos de las variables y utilizando las tablas dedicadas al cálculo del coeficiente de fugacidad se tiene

$$\ln(\phi) = (\ln(\phi))^o + \omega(\ln(\phi))^1 = -0,361 + 0,245 \times 0,385 = -0,267 = \frac{g^R}{RT}$$

Con este valor puede calcularse

$$\phi = 0,766$$
$$f = 0,766 \times 394,20 = 301,926\text{ [bar]}$$

2. Usando la ecuación de Pitzer y Curl.

La ecuación a utilizar es

$$\ln(\phi_i) = \frac{g_i^R}{RT} = \mathbb{B}(T_r) \frac{P_r}{T_r}$$

donde

$$\mathbb{B}(T_r) = \mathbb{B}^o(T_r) + \omega_i \mathbb{B}^1(T_r)$$

con

$$\mathbb{B}^o(T_r) = 0,083 - \frac{0,422}{T_r^{1,6}} = -0,137580154$$

$$\mathbb{B}^1(T_r) = 0,139 - \frac{0,172}{T_r^{4,2}} = 0,107671099$$

Por lo tanto

$$\mathbb{B}(T_r) = \mathbb{B}^o(T_r) + \omega_i \mathbb{B}^1(T_r) = -0,111200735$$

y

$$\ln(\phi_i) = \frac{g_i^R}{RT} = \mathbb{B}(T_r) \frac{P_r}{T_r} = -0,370669117$$

$$\phi_i = \exp(-0,370669117) = 0,690272303$$

$$f_i = \phi_i \times P = 0,690272303 \times 394,20 = 272,1053418 \text{ [bar]}$$

En este ejercicio la ecuación de Pitzer-Curl ha sido utilizada bien alejada de su zona de confiabilidad y por lo tanto el valor calculado tiene un error asociado de consideración.

3. Usando la ecuación de estado de Peng y Robinson.

En este caso la ecuación a utilizar es

$$\ln(\phi_i) = \frac{g_i^R}{RT} = z_i - 1 - \ln(z_i - \beta_i) - q_i I_i$$

donde, con los valores de las variables presión y temperatura se tiene

$$\beta_i = \frac{b_i P}{RT} = \Omega \frac{P_r}{T_r} = 0,2593$$

$$\alpha_i(T_r, \omega_i) = \left[1 + (0,37464 + 1,5422\omega_i - 0,26992\omega^2) (1 - T_r^{1/2}) \right]^2 = 0,696427$$

$$q_i = \frac{a_i(T, \omega)}{b_i RT} = \frac{\Psi \alpha(T_r, \omega)}{\Omega T_r} = 2,729009$$

Para resolver la ecuación cúbica se puede utilizar el método numérico indicado en los apéndices para hallar la raíz superior, que en este caso es la única real dado que el sistema es supercrítico y alejado del punto crítico. Realizando el cálculo iterativo indicado se obtiene que

$$z_i = 0,882078$$

$$I_i = \frac{1}{\sigma - \varepsilon} \ln \left(\frac{z_i + \sigma \beta_i}{z_i + \varepsilon \beta_i} \right) = 0,235522$$

Introduciendo estos valores en la ecuación escrita al comienzo de este ítem se tiene que

$$\ln(\phi_i) = \frac{g_i^R}{RT} = -0,287096$$

$$f_i = \exp(-0,287096) \times 394,2 = 295,823$$

La diferencia con el valor calculado usando el método de Lee-Kesler es de cierta consideración. Entre las posibles explicaciones podría citarse que la función de coherencia utilizada no es la más conveniente para las condiciones de presión y temperatura, y que el anhídrido sulfuroso no pertenece al grupo para el cual el método de Lee-Kesler se diseñó.

Ninguno de los métodos utilizados pueden considerarse como el más apropiado para el estado indicado. Probablemente debería haberse intentado el uso de la EDE de Redlich y Kwong o el principio de los estados correspondientes por la versión de Pitzer.

Problema 10.2. La tensión de vapor para el etanol es de 505 kPa a 126°C, y el segundo coeficiente del virial a esta temperatura es de $-523 \text{ cm}^3/\text{mol}$.

1. Calcule la fugacidad del etanol en el punto de saturación a 126°C, suponiendo que se comporte como gas ideal.
2. Calcule la fugacidad del etanol como vapor saturado a 126°C suponiendo que el comportamiento de los vapores de etanol pueda describirse con la ecuación del virial truncada después del segundo coeficiente del virial.
3. Suponiendo que el coeficiente de compresibilidad isotérmico del etanol líquido tiene el valor $\kappa_T = 1,09 \times 10^{-6} \text{ kPa}^{-1}$, y usando el dato del punto precedente calcule la fugacidad del etanol líquido a 25 MPa y a 126°C suponiendo
 - Que el etanol líquido es incompresible.
 - Usando el dato de compresibilidad isotérmica dado arriba.

Solución:

1. **Fugacidad del etanol en el punto de saturación a 126°C, suponiendo que se comporta como gas ideal.**

De las infinitas soluciones posibles al emplear la transformación de Lewis para el cálculo del cambio de potencial químico con la presión, para el gas ideal se eligió la que establece que la fugacidad es igual a la presión. En consecuencia la

$$f_{\text{etanol}}^{\text{sat}} = P_{\text{etanol}}^{\text{sat}} = 505 \text{ [kPa]}$$

2. **Fugacidad del etanol saturado a 126°C usando la ecuación del virial truncada después del segundo coeficiente del virial.**
3. **Fugacidad del etanol líquido a 25 MPa y a 126°C suponiendo:**
 - Que el etanol líquido es incompresible:

$$f_{\text{etanol}}^{\text{L}} = f_{\text{etanol}}^{\text{sat}} \exp\left(\frac{v_{\text{etanol}}^{\text{L}}}{RT} (25000 - 505)\right)$$

Dado que la ecuación de estado propuesta para el cálculo de la fugacidad de vapor saturado es incapaz de predecir el volumen molar del etanol líquido, para aplicar la fórmula se hace uso de la correlación de Rackett

$$v^{\text{sat}} = v_c z_c^{(1-T_r)^{2/7}} =$$

Sustituyendo en la fórmula se tiene

$$f^{\text{L}}(126^\circ\text{C}, 25\text{MPa}) =$$

- Usando el dato de compresibilidad isotérmica dado en el enunciado.
En este caso

$$v^{\text{L}} = -\frac{1}{\kappa} \left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)$$

Sustituyendo en la corrección de Poynting resulta

$$f^{\text{L}} = f^{\text{sat}} \exp\left[\int_{505}^{25000} \frac{-1}{\kappa RT} \left(\frac{\partial v^{\text{L}}}{\partial P}\right) dP\right] = f^{\text{sat}} \exp\left[\frac{-(v_{25000}^{\text{L}} - v_{505}^{\text{L}})}{\kappa RT}\right]$$

donde el volumen de líquido saturado se calcula por Rackett y el del líquido a supresión final resolviendo la ecuación

$$-\int_{505}^{25000} \kappa dP = -\kappa (25000 - 505) = \int_{505}^{25000} \frac{1}{v^{\text{L}}} \left(\frac{\partial v^{\text{L}}}{\partial P}\right)_T dP = \ln\left(\frac{v_{25000}^{\text{L}}}{v_{505}^{\text{L}}}\right)$$

de donde despejando se obtiene que

$$v_{25000}^L = v_{505}^L \exp[-\kappa(25000 - 505)]$$

y sustituyendo que

$$f_{25000}^L = f_{505}^{sat} \exp\left[\frac{v_{505}^L (1 - \exp(-\kappa(25000 - 505)))}{\kappa RT}\right]$$

Incorporando los valores de las variables obtenidos en los ítem anteriores y el valor del coeficiente de compresibilidad isotérmica dado en el enunciado, finalmente se tiene que

$$f_{25000}^L =$$

Problema 10.3. Aplicando la ecuación de Peng-Robinson a propano almacenado a 300 [K] y 9,866 [bar] se encuentra que existen tres raíces reales. Se genera una discusión entre los que sostienen la posibilidad de que existan dos fases en equilibrio: líquido-vapor, y los que sostienen que no. A usted se le ocurre que hay una forma sencilla de terminar con la discusión utilizando las raíces encontradas?. Cual sería su respuesta?

Datos básicos para el propano.

Tabla 10.1: Valores críticos y del factor acéntrico para el propano.

Propiedad	CCL_4
T_c (K)	369,8
P_c (bar)	42,48
z_c	0,276
v_c ($cm^3 mol^{-1}$)	200,0
ω	0,152

Solución:

De las tres raíces encontradas la inferior representaría a la fase líquida en equilibrio con la fase vapor a la que en cambio le corresponde la raíz superior. Sabemos que para un componente puro, si están presentes dos fases en equilibrio las fugacidades y en consecuencia los coeficientes de fugacidad obtenidos con la fórmula

$$\ln(\phi) = \frac{g^R}{RT} = (z - 1) - \ln(z - \beta) - qI$$

deben resultar iguales, independientemente de cual de las dos raíces con sentido físico se sustituya en la fórmula. En esta fórmula

$$\begin{aligned} \beta &= \frac{bP}{RT} = \Omega \frac{P_r}{T_r} = 0,0778 \frac{P_r}{0,9} \\ q &= \frac{a}{bRT} = \frac{a_c \alpha}{bRT} = \frac{\Psi \alpha}{\Omega T_r} = \frac{0,45724 \times \alpha(T_r, \omega)}{0,0778 \times T_r} \\ \alpha(T_r, \omega) &= \left[1 + (0,37464 + 1,5422 \times \omega - 0,26992 \times \omega^2) (1 - T_r^{1/2}) \right]^2 \\ I &= \frac{1}{\sigma - \epsilon} \ln \left(\frac{z + \sigma\beta}{z + \epsilon\beta} \right) = \frac{1}{2,414214 - (-0,414214)} \ln \left(\frac{z + 2,414214\beta}{z - 0,414214\beta} \right) \end{aligned}$$

donde ya se han incorporado los valores de los parámetros propios de la EdE de Peng y Robinson.

Para la temperatura y presión especificadas en el problema se tiene: $T_r = 0,8112494$, $P_r = 0,232250$, $\beta = 0,022273$, $q = 8,137860$, valores con los cuales se obtiene la raíz superior minimizando la ecuación

$$1 + \beta - q\beta \frac{z - \beta}{(z + \sigma\beta)(z + \epsilon\beta)} - z = 0$$

partiendo de la semilla $z=1$, obteniéndose el valor $z^v = 0,817623734$, y la ecuación

$$\beta + (z + \sigma\beta)(z + \epsilon\beta) \frac{1 + \beta - z}{q\beta} - z = 0$$

partiendo de la semilla $z = \beta$, obteniéndose el valor $z^L = 0,034324239$. Se ha efectivamente comprobado que la ecuación de Peng y Robinson presenta tres raíces reales para el estado del sistema. Para saber si

esta ecuación predice la existencia de una fase líquida en equilibrio con una fase vapor, debe comprobarse que sustituyendo los valores del factor de compresibilidad, el superior o el inferior, en la primera ecuación, se obtiene igual resultado. El resultado que se obtiene es

$$\begin{array}{ll} \phi^{\text{sup}} = 0,844245 & f^v = 0,844245 \times P = 0,844245 \times 986,6 = 832,832137[kPa] \\ \phi^{\text{inf}} = 0,852376 & f^L = 0,852376 \times P = 0,852376 \times 986,6 = 840,954657[kPa] \end{array}$$

generándose una diferencia

$$Fob = f^v - f^L = -8,022520$$

Es decir que la fugacidad calculada con la raíz superior es menor que la calculada con la raíz inferior, lo cual indica que la fase estable es la de vapor. Para asegurarnos de que esta conclusión es la correcta, resulta interesante localizar la presión para la cual la expresión anterior da efectivamente igual a cero. Esto se hace variando levemente la presión hacia valores más elevados y verificando que Fob sea igual a cero. Esto se consigue para una presión $P = 998,7718 [kPa]$ levemente superior a la presión del sistema, confirmándose de este modo que la fase estable es la de vapor. Las fugacidades de equilibrio que se obtuvieron fueron $f^v = f^L = 841,310836$ Para confirmar en cierto modo este resultado, la presión de vapor puede predecirse utilizando la ecuación de Antoine, encontrándose que es de $P = 987,1755 > 986,6[kPa]$. Esto confirma lo encontrado previamente, de que la fase estable es la vapor. Sin embargo en este caso la presión de equilibrio es muy próxima a la presión del sistema, y si se tiene en cuenta que las predicciones están sujetas a un cierto error no puede asegurarse con certeza que la predicción hecha es la correcta. En todo caso podríamos decir que es la favorecida.

Problema 10.4. Determine la fugacidad parcial del etano (1) y del nitrógeno (2) en una mezcla equimolar gaseosa de estos compuestos a 430 K y 40.85 atm (4139.13 kPa). Utilice para sus cálculos:

1. La ecuación de estado virial truncada según Pitzer y Curl.
2. La ecuación de estado de Soave.
3. La ecuación de Redlich-Kwong

Datos de compuestos puros.

Tabla 10.2: Valores críticos y del factor acéntrico

Propiedad	Etano (1)	Nitrógeno (2)
T_c (K)	305,30	126,2
P_c (bar)	48,72	34,0
z_c	0,279	0,289
v_c (cm ³ mol ⁻¹)	145,5	89,2
ω	0,100	0,038

Solución:

1. **Utilizando la ecuación del virial explícita en volumen de Pitzer y Curl.** Siendo el sistema binario las ecuaciones a utilizar serían:

$$\ln \hat{\phi}_1 = \frac{P}{RT} [B_{11} + y_2^2 \delta_{12}] \quad (10.1)$$

$$\ln \hat{\phi}_2 = \frac{P}{RT} [B_{22} + y_1^2 \delta_{12}] \quad (10.2)$$

con

$$\delta_{12} = 2 B_{12} - B_{11} - B_{22}$$

Para la predicción de los coeficientes del virial emplearemos la correlación propuesta por Abbot, sin dejar de recalcar que antes habría que preguntarse si es válida para los compuestos especificados por el problema. Dejando este punto liberado al interés del estudiante, la correlación a utilizar para los compuestos puros es

$$\left(\frac{B_{ii}(T) P_{c_{ii}}}{R T_{c_{ii}}} \right) = \mathbb{B}(T_r) = \mathbb{B}^0(T_r) + \omega_i \mathbb{B}^1(T_r)$$

donde

$$\mathbb{B}^0(T_r) = 0,083 - \frac{0,422}{T_r^{1,6}} \quad \mathbb{B}^1(T_r) = 0,139 - \frac{0,172}{T_r^{4,2}}$$

Para el segundo coeficiente del virial cruzado se usará la misma correlación pero con los datos críticos calculados usando las reglas de Lorentz:

$$\begin{aligned}\omega_{12} &= \frac{\omega_1 + \omega_2}{2} = \frac{0,1 + 0,038}{2} = 0,069 \\ T_{c12} &= \sqrt{T_{c1} T_{c2}} = \sqrt{305,3 \times 126,2} = 196,288 \text{ K} \\ v_{c12} &= \left(\frac{v_{c1}^{1/3} + v_{c2}^{1/3}}{2} \right)^3 = \left(\frac{145,5^{1/3} + 89,2^{1/3}}{2} \right)^3 = 115,065 \text{ (cm}^3 \text{ mol}^{-1}) \\ z_{c12} &= \frac{z_{c1} + z_{c2}}{2} = \frac{0,279 + 0,289}{2} = 0,284 \\ P_{c12} &= z_{c12} R \frac{T_{c12}}{v_{c12}} = 0,284 \cdot 83,14 \frac{196,288}{115,065} = 40,279 \text{ bar} \\ T_{r12} &= \frac{T}{T_{c12}} = \frac{430}{196,288} = 2,191\end{aligned}$$

A su vez

$$\begin{aligned}T_{r11} &= \frac{T}{T_{c1}} = \frac{430}{305,3} = 1,408451 \\ T_{r22} &= \frac{T}{T_{c2}} = \frac{430}{126,2} = 3,407290\end{aligned}$$

Sustituyendo se tiene

$$\begin{aligned}\mathbb{B}_{11} &= \mathbb{B}_{11}^o(T_{r1}) + \omega_1 \mathbb{B}_{11}^1(T_{r1}) = \left(0,083 - \frac{0,422}{T_{r11}^{1,6}} \right) + \omega_1 \left(0,139 - \frac{0,172}{T_{r11}^{4,2}} \right) = -0,15114548 \\ \mathbb{B}_{22} &= \mathbb{B}_{22}^o(T_{r2}) + \omega_2 \mathbb{B}_{22}^1(T_{r2}) = \left(0,083 - \frac{0,422}{T_{r22}^{1,6}} \right) + \omega_2 \left(0,139 - \frac{0,172}{T_{r22}^{4,2}} \right) = 0,02888897 \\ \mathbb{B}_{12} &= \mathbb{B}_{12}^o(T_{r12}) + \omega_{12} \mathbb{B}_{12}^1(T_{r12}) = \left(0,083 - \frac{0,422}{T_{r12}^{1,6}} \right) + \omega_{12} \left(0,139 - \frac{0,172}{T_{r12}^{4,2}} \right) = -0,02818448\end{aligned}$$

de donde

$$\begin{aligned}B_{11} &= \mathbb{B}_{11} R \frac{T_{c1}}{P_{c1}} = -0,1511455 \times 8,314 \times 10^{-5} \frac{305,3}{48,72} = -7,87453 \times 10^{-5} \text{ (m}^3 \text{ mol}^{-1}) \\ B_{22} &= \mathbb{B}_{22} R \frac{T_{c2}}{P_{c2}} = 0,02888897 \times 8,314 \times 10^{-5} \frac{126,2}{34} = 8,91502 \times 10^{-6} \text{ (m}^3 \text{ mol}^{-1}) \\ B_{12} &= \mathbb{B}_{12} R \frac{T_{c12}}{P_{c12}} = -0,02818448 \times 8,314 \times 10^{-5} \frac{196,288}{40,279} = -1,14191 \times 10^{-5} \text{ (m}^3 \text{ mol}^{-1}) \\ \delta_{12} &= 2 B_{12} - B_{11} - B_{22} = 2 \times (-1,14191) \times 10^{-5} - (-7,87453) \times 10^{-5} - 8,91502 \times 10^{-6} \\ &= 4,6992 \times 10^{-5} \text{ (m}^3 \text{ mol}^{-1})\end{aligned}$$

Introduciendo los valores calculados en las ecuaciones para el cálculo de los coeficientes de fugacidad parcial se obtiene

$$\begin{aligned}\hat{\phi}_1 &= \exp \left(\frac{P}{RT} [B_{11} + y_2^2 \delta_{12}] \right) = 0,925363 \\ \hat{\phi}_2 &= \exp \left(\frac{P}{RT} [B_{22} + y_1^2 \delta_{12}] \right) = 1,024212\end{aligned}$$

y

$$\begin{aligned}\hat{f}_1 &= \hat{\phi}_1 \times x_1 \times P = 0,925363 \times 0,5 \times 4139,13 = 1915,099 \text{ kPa} \\ \hat{f}_2 &= \hat{\phi}_2 \times x_2 \times P = 1,024212 \times 0,5 \times 4139,13 = 2119,673 \text{ kPa}\end{aligned}$$

Aplicando ahora el teorema de Euler se puede calcular el coeficiente de fugacidad de la mezcla

$$\phi_m = \exp \left(x_1 \ln \left(\hat{\phi}_1 \right) + x_2 \ln \left(\hat{\phi}_2 \right) \right) = \exp \left(-0,026823 \right) = 0,973534$$

y por lo tanto

$$f_m = \phi_m \times P = 0,973534 \times 4139,13 = 4029,58298 \text{ kPa}$$

Una forma de verificar este resultado es considerar a la mezcla como un pseudocomponente de composición constante, lo cual requiere que no haya cambios de fase dentro del rango de aplicación de las ecuaciones. En nuestro caso ambos componentes son supercríticos y por lo tanto no corremos ningún peligro. Las ecuaciones a utilizar serán

$$\ln \phi_m = \left[\frac{B_m(T)}{R} \right] \frac{P}{T}$$

con

$$B_m(T) = \sum_{i=1}^C \sum_{j=1}^C y_i y_j B_{ij}(T) = y_1^2 B_{11} + 2 y_1 y_2 B_{12} + y_2^2 B_{22} = -2,31671 \times 10^{-05}$$

valor que se obtiene sustituyendo en la fórmula los coeficientes del virial calculados arriba. Ahora podemos calcular el valor de

$$\ln \phi_m = \left[\frac{B_m(T)}{R} \right] \frac{P}{T} = \left[\frac{2,31671 \times 10^{-05}}{8,314 \times 10^{-3}} \right] \frac{4139,13}{430} = -0,026823$$

y de aquí

$$\phi_m = \exp \left(-0,026823 \right) = 0,973534$$

y

$$f_m = \phi_m P = 0,973534 \times 4139,13 = 4029,58298 \text{ [kPa]}$$

resultado que es idéntico al anterior.

2. Utilizando la ecuación de estado de Soave.

En este caso las ecuaciones a emplear es

$$\ln \hat{\phi}_i = \frac{b_i}{b_m} (z_m - 1) - \ln (z_m - \beta) - \hat{q}_i I \quad (10.3)$$

ecuación cuya deducción se encuentra en el apéndice de este libro.

Para aplicarla hay que resolver primero la ecuación cúbica. Como en nuestro caso el sistema es supercrítico solo habrá una raíz cuyo valor se puede encontrar en forma numérica por el método recursivo escribiendo la ecuación de la forma

$$z_m = 1 + \beta_m - q_m \beta_m \frac{z_m - \beta_m}{(z_m + \epsilon \beta_m)(z_m + \sigma \beta_m)}$$

y comenzando con $z_m = 1$. Como se utilizará la ecuación RKS los valores de los parámetros a utilizar serán $\Psi = 0,42748$, $\Omega = 0,08664$, $\sigma = 1$, $\epsilon = 0$ y

$$\alpha_{ii}(T_r, \omega) = [1 + (0,480 + 1,574 \omega_i - 0,176 \omega_i^2) (1 - T_r^{0,5})]^2 \quad (10.4)$$

La ecuación cúbica adopta de este modo la forma

$$z_m = 1 + \beta_m - q_m \beta_m \frac{z_m - \beta_m}{(z_m)(z_m + \sigma \beta_m)} \quad (10.5)$$

donde

$$\begin{aligned} b_1 &= \Omega \frac{RT_{c1}}{P_{c1}} = 0,08664 \frac{8,314 \times 305,3}{48,72 \times 10^5} = 4,51386 \times 10^{-5} \left[\frac{m^3}{mol} \right] \\ b_2 &= \Omega \frac{RT_{c1}}{P_{c1}} = 0,08664 \frac{8,314 \times 126,2}{34,0 \times 10^5} = 2,67368 \times 10^{-5} \left[\frac{m^3}{mol} \right] \\ b_m &= y_1 b_1 + y_2 b_2 = 0,5 \times 4,51386 \times 10^{-5} + 0,5 \times 2,67368 \times 10^{-5} = 3,59377 \times 10^{-5} \left[\frac{m^3}{mol} \right] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \beta_1 &= \Omega \frac{P_{r1}}{T_{r1}} = 0,08664 \frac{0,849575}{1,408451} = 0,052261 \\ \beta_2 &= \Omega \frac{P_{r2}}{T_{r2}} = 0,08664 \frac{1,217391}{3,407290} = 0,030956 \\ \beta_m &= y_1 \beta_1 + y_2 \beta_2 = 0,5 \times 0,052261 + 0,5 \times 0,030956 = 0,041608 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} a_{c1} &= \Psi \frac{R^2 T_{c1}^2}{P_{c1}} = 0,45724 \frac{8,314^2 \times 305,3^2}{48,72 \times 10^5} = 0,565304 \left[\frac{m^6}{mol^2 \times Pa} \right] \\ \alpha_1(T_r, \omega) &= [1 + (0,480 + 1,574 \omega_1 - 0,176 \omega_1^2) (1 - T_{r1}^{0,5})]^2 = 0,776644 \\ a_{c2} &= \Psi \frac{R^2 T_{c2}^2}{P_{c2}} = 0,45724 \frac{8,314^2 \times 126,2^2}{34,0 \times 10^5} = 0,138412 \left[\frac{m^6}{mol^2 \times Pa} \right] \\ \alpha_2(T_r, \omega) &= [1 + (0,480 + 1,574 \omega_2 - 0,176 \omega_2^2) (1 - T_{r2}^{0,5})]^2 = 0,295497 \\ a_m &= y_1^2 a_{c1} \alpha_1(T_r, \omega) + 2 \sqrt{a_{c1} \alpha_1(T_r, \omega) a_{c2} \alpha_2(T_r, \omega)} + y_2^2 a_{c2} \alpha_2(T_r, \omega) = 0,186987 \left[\frac{m^6}{mol^2 \times Pa} \right] \\ q_m &= \frac{a_m}{b_m RT} = \frac{0,186987}{3,59377 \times 10^{-5} \times 8,314 \times 430} = 1,455401 \end{aligned}$$

Ahora estamos en condiciones de resolver la ecuación (10.5). Como hay una sola raíz real se puede resolver directamente con el solver de excel partiendo de la semilla $z_m = 1$. El sistema converge con un error del orden de 10^{-7} para un valor de $z_m = 0,985119$. Ahora, para evaluar los coeficientes de fugacidad parcial para cada componentes usando la ecuación (10.3), hace falta calcular algunos parámetros adicionales

$$\begin{aligned} \hat{a}_1 &= 2y_1 a_{c1} \alpha_1 + 2y_2 \sqrt{a_{c1} \alpha_1 a_{c2} \alpha_2} - a_m = 0,386057 \left[\frac{m^6}{mol^2 \times Pa} \right] \\ \hat{q}_1 &= q_m \left(1 + \frac{\hat{a}_1}{a_m} - \frac{b_1}{b_m} \right) = 1,455401 \left(1 + \frac{0,386057}{0,186987} - \frac{4,51386 \times 10^{-5}}{3,59377 \times 10^{-5}} \right) = 2,632231 \\ \hat{a}_2 &= 2y_2 a_{c2} \alpha_2 + 2y_1 \sqrt{a_{c1} \alpha_1 a_{c2} \alpha_2} - a_m = -0,012083 \left[\frac{m^6}{mol^2 \times Pa} \right] \\ \hat{q}_2 &= q_m \left(1 + \frac{\hat{a}_2}{a_m} - \frac{b_2}{b_m} \right) = 1,455401 \left(1 + \frac{-0,012082}{0,186987} - \frac{2,67368 \times 10^{-5}}{3,59377 \times 10^{-5}} \right) = 0,278572 \\ I &= \ln \left(\frac{z_m + \beta_m}{z_m} \right) = \ln \left(\frac{0,985118976 + 0,041608}{0,985118976} \right) = 0,041369 \end{aligned}$$

Finalmente sustituyendo en la ecuación (10.3) se tiene

$$\begin{aligned} \ln(\hat{\phi}_1) &= -0,069437 & \hat{\phi}_1 &= \exp(-0,069437) = 0,932919 & \hat{f}_1 &= \hat{\phi}_1 y_1 P = 1930,737 [kPa] \\ \ln(\hat{\phi}_2) &= 0,035552 & \hat{\phi}_2 &= \exp(0,035552) = 1,036192 & \hat{f}_2 &= \hat{\phi}_2 y_2 P = 2144,466 [kPa] \\ \ln(\phi_m) &= y_1 \ln(\hat{\phi}_1) + y_2 \ln(\hat{\phi}_2) = -0,016942 & \phi_m &= \exp(-0,016942) = 0,983200 & f_m &= \phi_m P = 4069,595 [kPa] \end{aligned}$$

3. Utilizando la ecuación de estado RK.

Esta ecuación difiere de la RKS en que la función de coherencia

$$\alpha(T_r, \omega) = \frac{1}{\sqrt{T_r}}$$

Los cálculos son similares y los resultados fueron

$$z_m = 0,970452$$

$$\begin{array}{lll} \ln(\hat{\phi}_1) = -0,0853494 & \hat{\phi}_1 = \exp(-0,0853494) = 0,918191 & \hat{f}_1 = \hat{\phi}_1 y_1 P = 1900,257 [kPa] \\ \ln(\hat{\phi}_2) = 0,0220437 & \hat{\phi}_2 = \exp(0,0220437) = 1,0222987 & \hat{f}_2 = \hat{\phi}_2 y_2 P = 2115,714 [kPa] \\ \ln(\phi_m) = y_1 \ln(\hat{\phi}_1) + y_2 \ln(\hat{\phi}_2) = -0,0316479 & \phi_m = \exp(-0,0316479) = 0,9688477 & f_m = \phi_m P = 4010,187 [kPa] \end{array}$$

los cuales son comparables con los obtenidos usando la ecuación de estado RKS.

Los resultados obtenidos con las ecuaciones cúbicas son cercanos a los obtenidos con la ecuación de Pitzer y Curl. Esto no es de extrañar porque a la temperatura reducida de la mezcla la linealidad de esta se prolonga considerablemente.

Las ecuaciones cúbicas utilizadas se ajustan mejor al principio de los estados correspondientes y deberían dar un resultado más exacto. A su vez, en estados supercríticos la ecuación RK debiera comportarse mejor que la RKS ya que esta última está ajustada para reproducir lo más cercanamente posible la campana de coexistencia de la fase líquida con vapor. Sin embargo el sistema es supercrítico y las diferencias de comportamiento no son tan marcadas. A los efectos de análisis un cálculo rápido del factor de compresibilidad de la mezcla usando la correlación de Lee-Kesler asociada a las reglas de mezclado de Kay arroja un valor de $z_m = 0,9806923$, valor que está comprendido entre los dos valores dados por las ecuaciones cúbicas utilizadas.

Problema 10.5. Use la información dada en el ejercicio anterior para evaluar los coeficientes de fugacidad parcial como función de la composición de los componentes bajo las mismas condiciones de presión y de temperatura. Grafique los resultados en una sola figura en función de la fracción molar y analice sus características.

Solución:

Este problema son tantas repeticiones del problema anterior como datos de composición hagan falta para trazar las curvas solicitadas. Los resultados se presentan en forma de una tabla, la (??). Los valores

Tabla 10.3: Valores de coeficientes de fugacidad parcial, de fugacidad de mezcla y de coeficientes de compresibilidad para la mezcla de etano (1) - nitrógeno (2) en función de la composición a 430 K y críticos y 4139,13 kPa.

x_1	$\hat{\phi}_1$	$\hat{\phi}_2$	ϕ_m	z_m	\hat{f}_1	\hat{f}_2	f_m
0,0	0,9817755	1,0183893	1,0183893	1,018719146	0,0000	4215,2457	4215,2457
0,1	0,9694688	1,0190667	1,0139948	1,014654419	401,2757	3796,2446	4197,0564
0,2	0,9584737	1,0211217	1,0082728	1,009297189	793,4495	3381,2443	4173,3721
0,3	0,9487378	1,0246053	1,0012291	1,002618315	1178,0847	2968,6820	4144,2174
0,4	0,9402255	1,0295935	0,9928698	0,994576809	1556,6862	2556,9728	4109,6170
0,5	0,9329192	1,0361917	0,9832005	0,985118946	1930,7369	2144,4662	4069,5946
0,6	0,9268199	1,0445407	0,9722263	0,974176617	2301,7367	1729,3960	4024,1709
0,7	0,9219491	1,0548257	0,9599510	0,961662962	2671,2472	1309,8182	3973,3622
0,8	0,9183529	1,0672893	0,9463768	0,947469093	3040,9456	883,5298	3917,1768
0,9	0,9161067	1,0822509	0,9315029	0,931457141	3412,6961	447,9577	3855,6118
1,0	0,9153245	1,1001358	0,9153245	0,913450509	3788,6470	0,0000	3788,6470

de los coeficientes de fugacidad parcial y de la fugacidad de la mezcla que aparecen en las columnas dos tres y cuatro, se calcularon en función de la composición con la ecuación de estado RKS usando el mismo procedimiento ue en el problema anterior. En la columna 4 se muestran los valores del factor de compresibilidad de la mezcla en función de la composición y se obtuvieron mediante la ecuación RKS.

Usando la composición que aparece en la primera columna, luego se calcularon las fugacidades parciales y la fugacidad de la mezcla mediante las ecuaciones

$$\begin{aligned}\hat{f}_1 &= x_1 \hat{\phi}_1 P = x_1 \hat{\phi}_1 \times 4139,13 \\ \hat{f}_2 &= (1 - x_1) \hat{\phi}_2 P = (1 - x_1) \hat{\phi}_2 \times 4139,13 \\ f_m &= x_1 f_1 + (1 - x_1) f_2\end{aligned}$$

Los correspondientes valores aparecen en las columnas 5, 6 y 7. Los resultados de los coeficientes parciales molares, del coeficiente de fugacidad de la mezcla y el factor de compresibilidad se presentan como curvas en la figura (10.1). Como puede observarse el coeficiente de gugacidad parcial se hace igual a los coeficientes de fugacidad de los componentes puros en los extremos correspondientes. El derecho para el etano y el izquierdo para el nitrógeno. Como el nitrógeno está más alejado de su estado crítico bajo las condiciones de la mezcla, su factor de compresibilidad es substancialmente más elevado que el del etano.

En la figura (10.2) se presenta la variación con la composición de las fugacidades parciales y de la fugacidad de mezcla con la composición. Los extremos de esta última coinciden, como corresponde con los valores calculados para los compuestos puros. Para cada curva de esta ultima figura se graficaron con lines de trazos la posición que tendrían si la solución se comportara como solución ideal. Los valores se calcularon con las siguientes ecuaciones, propias para soluciones ideales:

$$\begin{aligned}\hat{f}_1^{si} &= x_1 f_1 \\ \hat{f}_2^{si} &= x_2 f_2 \\ f_m^{si} &= x_1 f_1 + x_2 f_2\end{aligned}$$

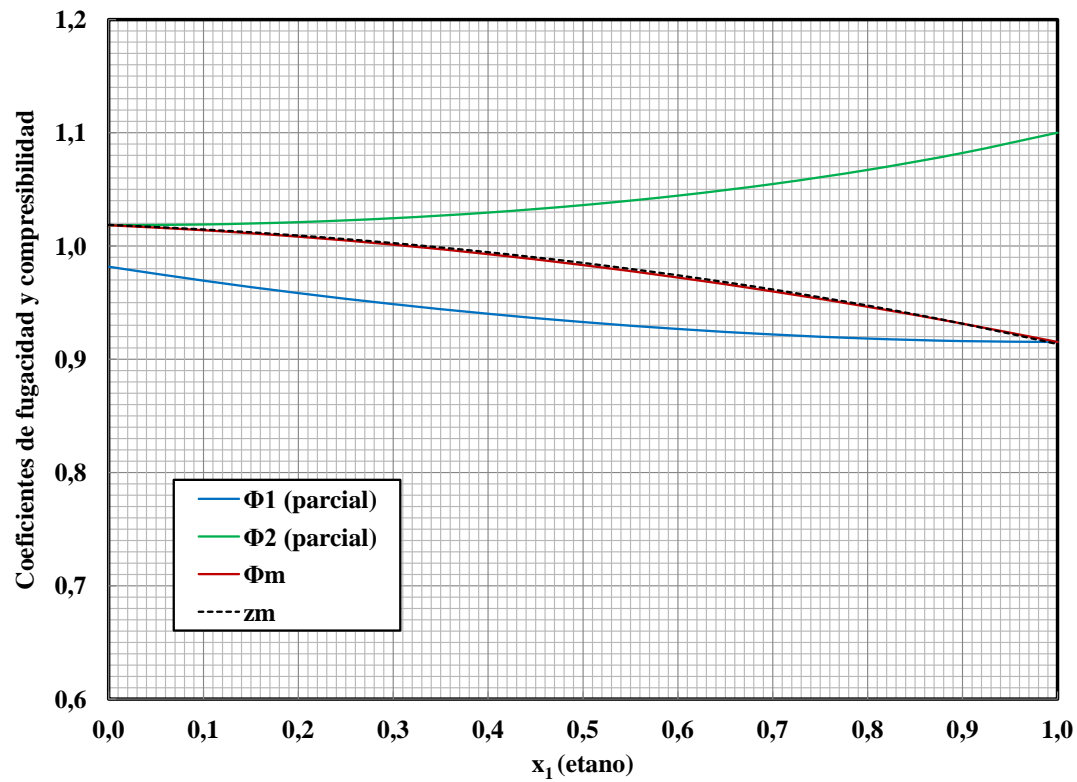


Figura 10.1: Coeficientes de fugacidad parcial, de fugacidad de la mezcla y de los factores de compresibilidad de la mezcla en función de la composición de etano.

Como puede observarse la mezcla muestra una desviación positiva respecto de la solución ideal, pero pequeña.

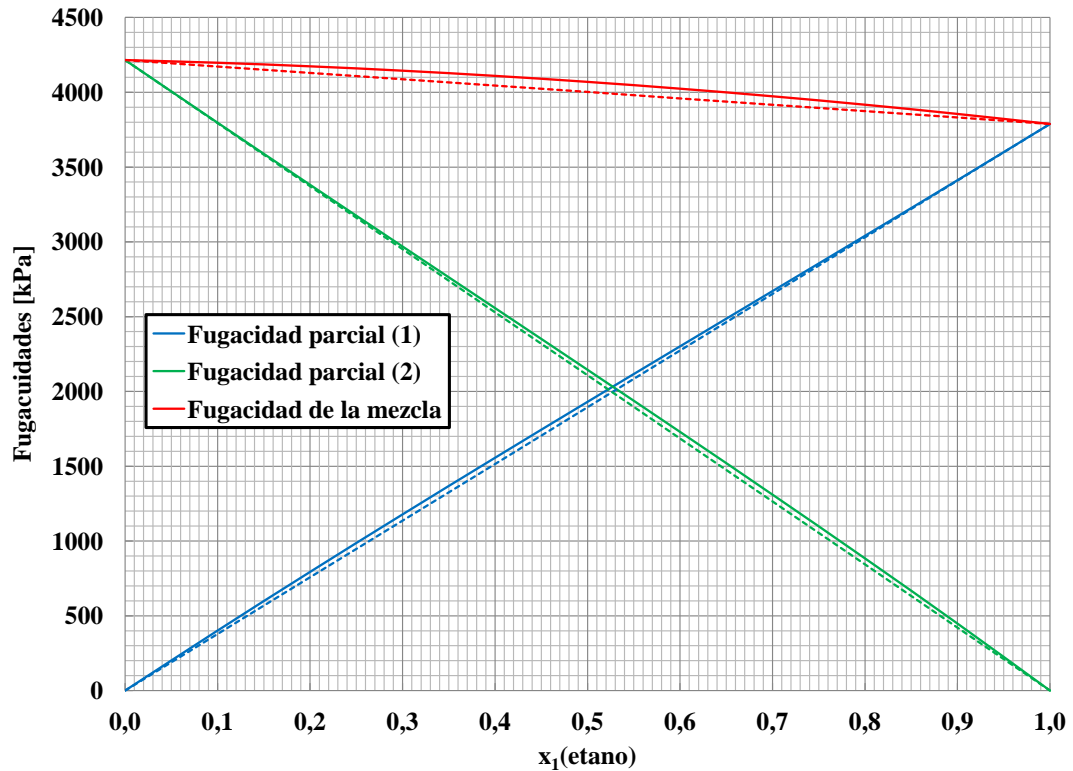


Figura 10.2: Fugacidades parciales, fugacidad de la mezcla en líneas continuas y los valores correspondientes a una solución ideal en líneas de trazos en función de la composición de etano.

Problema 10.6. Calcule la fugacidad y el coeficiente de fugacidad en función de la presión para el tetracloruro de carbono a una temperatura reducida $Tr=0.9$. Presente los resultados en forma de gráficas en función de la presión reducida para el rango 0 a 1.2. Uno de los puntos obligatorios de cálculo será el correspondiente a vapor saturado. Para obtener la información necesaria utilice las siguientes ecuaciones de estado:

1. Pitzer y Curl.
2. Peng y Robinson.

Datos básicos para el tetracloruro de carbono.

Tabla 10.4: Valores críticos y del factor acéntrico

Propiedad	CCL_4
T_c (K)	556,4
P_c (bar)	45,6
z_c	0,272
v_c ($cm^3 mol^{-1}$)	276,0
ω	0,193

Solución:

1. Usando la EdE de Pitzer y Curl.

Esta ecuación es solo válida para la fase vapor y dentro de la zona del factor de compresibilidad de comportamiento lineal con la presión reducida. En este caso nos piden trabajar sobre una isoterma $T_r = 0,90$ y para el rango de presiones reducidas $(0 - 1, 2)$. En consecuencia dentro de dicho rango el tetracloruro de carbono cambiará del estado gaseoso al líquido, y como se sabe la ecuación de Pitzer y Curl es incapaz de predecir la presión a la cual el fenómeno sucede. Para solventar el problema se puede utilizar la ecuación de Antoine. La información se necesita para una temperatura reducida de $0,9$ y por tanto para la temperatura $T = 0,9 \times 556,4 = 500,76 [K]$,

$$P_v^s = 4560 \exp \left[5,43480 - \frac{2808,1867}{T - 45,90} \right] = 4560 \exp \left[5,43480 - \frac{2808,1867}{500,76 - 45,90} \right] = 2175,586 [kPa]$$

$$P_v^s = 4560 \exp \left[6,199663 - \frac{3394,463}{T - 10,2163} \right] = 4560 \exp \left[6,199663 - \frac{3394,463}{500,76 - 10,2163} \right] = 2219,292 [kPa]$$

para dos conjuntos de constantes diferentes. En este caso se elige la segunda ya que es la que mejor predice la presión crítica: $4491,16$ kPa contra $4560,00$ de tabla. Para calcular el coeficiente de fugacidad en estas circunstancias se ha deducido la expresión

$$\ln(\phi) = \mathbb{B}(T_r) \frac{P_r}{T_r}$$

donde aplicando la correlación de Abbot, sin cuestionarnos su aplicabilidad, para la temperatura reducida solicitada

$$\mathbb{B}^0(T_r) = 0,083 - \frac{0,422}{T_r^{1,6}} = 0,083 - \frac{0,422}{0,9^{1,6}} = -0,416487$$

$$\mathbb{B}^1(T_r) = 0,139 - \frac{0,172}{T_r^{4,2}} = 0,139 - \frac{0,172}{0,9^{4,2}} = -0,128738$$

$$\mathbb{B}(T_r) = B^0(T_r) + \omega B^1(T_r) = -0,416487 + 0,193 \times (-0,128738) = -0,445112$$

Como los cálculos solicitados son para una sola isoterma, estos datos ya no variarán. Estas ecuaciones serán aplicables entre la presión reducida cero y la de saturación, ya que no son válidas para líquidos;

$$P_r^s = \frac{P^s}{P_c} = \frac{2219,292084}{4560} = 0,486687$$

Un cálculo típico para una presión de 300 [kPa], que equivale a una $P_r = 0,0657895$ conduce a

$$\ln(\phi) = \mathbb{B}(T_r) \frac{P_r}{T_r} = -0,445112 \frac{0,0657895}{4560} = -0,032261236$$

de donde

$$\phi = \exp -0,032261236 = 0,968253607 \quad \text{y} \quad f = \phi P = 0,968253607 \times 300 = 290,476082 [kPa]$$

A fin de preparar la gráfica estos cálculos se repitieron a intervalos de presión casi regulares y los resultados se muestran en la tabla (10.5) Para presiones por arriba de la presión de saturación hasta el límite de presión reducida solicitada deberá utilizarse la expresión deducida para sistemas condensados

$$f^L = P^s \phi^{vs} \times \exp \left[\int_{P^s}^P \frac{v^L}{RT} dP \right] \cong P^s \phi^{vs} \times \exp \left[\frac{v^L}{RT} (P - P^s) \right]$$

Tabla 10.5: Valores del coeficiente de fugacidad y de la fugacidad del tetracloruro de carbono puro, calculados con la ecuación de Pitzer y Curl, a una temperatura reducida de 0,9 y para valores de presión reducida en el rango de 0-1,2. Los valores de saturación son los de la novena línea correspondientes a la presión reducida de 0,486687.

P_r	ϕ	f[kPa]	P[kPa]
0,000000	1,000000	0,00	0,00
0,065789	0,968254	290,48	300,00
0,131579	0,937515	562,51	600,00
0,197368	0,907752	816,98	900,00
0,263158	0,878934	1054,72	1200,00
0,328947	0,851031	1276,55	1500,00
0,394737	0,824014	1483,23	1800,00
0,460526	0,797855	1675,50	2100,00
0,486687	0,787685	1748,10	2219,29
0,548246	0,702421	1756,05	2500,00
0,657895	0,590100	1770,30	3000,00
0,767544	0,509904	1784,66	3500,00
0,877193	0,449786	1799,14	4000,00
0,986842	0,403054	1813,74	4500,00
1,096491	0,365692	1828,46	5000,00
1,200000	0,336707	1842,46	5472,00

donde el volumen molar del tetracloruro de carbono debe evaluarse a partir de datos de densidad si existieran o mediante la correlación de Rackett. En este caso usaremos la última nos da

$$v^{Ls} = v_c z_c^{(1-T_r)^{2/7}} = 276,0 \times 10^{-6} \times 0,272^{(1-0,9)^{2/7}} = 67,28766899 \times 10^{-6} \left[\frac{m^3}{mol} \right]$$

Un cálculo típico para una presión de 3000 [kPa] conduce a

$$f^L = P^s \phi^{vs} \times \exp \left[\frac{v^L}{RT} (P - P^s) \right]$$

$$= 2219,29 \times 0,787685 \times \exp \left[\frac{35,472304 \times 10^{-6}}{8,314 \times 500,76} (3000 - 2219,292084) \times 10^3 \right] = 1759,769851 [kPa]$$

$$\phi^L = \frac{f^L}{P} = \frac{1759,769851}{3000} = 0,586590$$

Estos cálculos se repitieron a intervalos casi regulares entre la $P_r = 0,486687$ hasta la de $P_r = 1,2$. Los resultados también se presentan en la tabla (10.5). En la figura (10.3) se hace una representación gráfica de estos valores en función de la presión reducida. Puede observarse el comportamiento típico de la fugacidad que crece rápido hasta la presión de saturación para luego continuar con una pendiente mucho menor en la fase líquida. Para los cálculos se supuso que la fase líquida es incompresible, lo cual para una temperatura reducida tan elevada incorpora un error de cálculo que será relativamente pequeño pero que no podemos evaluar sin información adicional. También se observa que que la fugacidad en la fase vapor se mantiene por debajo de la presión, lo cual era de esperar ya que el segundo coeficiente del virial resultó negativo indicando el dominio de las fuerzas atractivas. En cuanto al coeficiente de fugacidad se observa un decrecimiento moderado hasta que

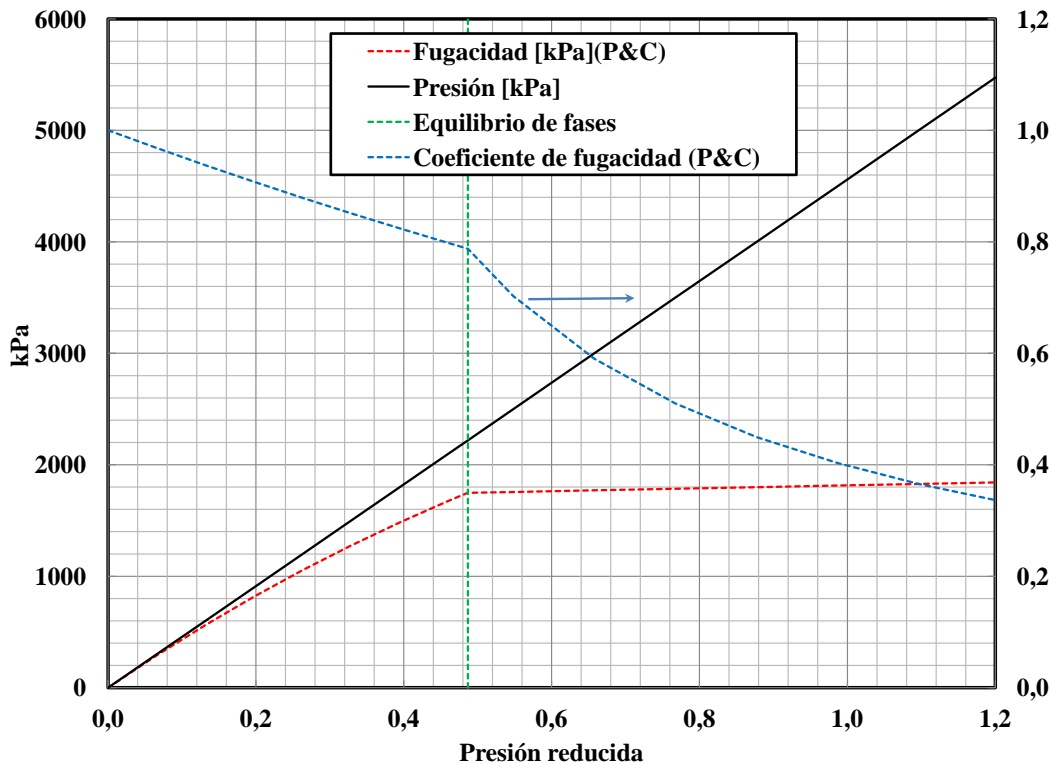


Figura 10.3: Valores del coeficiente de fugacidad y de la fugacidad del tetracloruro de carbono puro a una temperatura reducida de 0,9 y para valores de presión reducida en el rango de 0-1,2, calculados usando la ecuación de Pitzer y Curl.

se alcanza la presión de saturación para luego hacerse mas acelerado como consecuencia de que la presión crece mucho mas rapido que la fugacidad del tetracloruro de carbono líquido.

Si observáramos el comportamiento del factor de compresibilidad a la temperatura reducida de 0,9 vemos que a presiones relativamente altas se aleja por debajo de la extrapolación lineal lo cual predice que los valores presentados en la figura estarán siempre por arriba de los valores calculados con una ecuación de estado como la de Peng y Robinson. Sin embargo las diferencias no parecen tan drámaticas.

2. Usando la EdE de Peng y Robinson.

Para el cálculo del coeficiente de fugacidad se aplica la ecuación

$$\ln(\phi) = \frac{g^R}{RT} = (z - 1) - \ln(z - \beta) - qI$$

donde

$$\beta = \frac{bP}{RT} = \Omega \frac{P_r}{T_r} = 0,0778 \frac{P_r}{0,9}$$

$$q = \frac{a}{bRT} = \frac{a_c \alpha}{bRT} = \frac{\Psi \alpha}{\Omega T_r} = \frac{0,45724 \times \alpha(T_r, \omega)}{0,0778 \times 0,9} = 6,981509088$$

$$\alpha(T_r, \omega) = \left[1 + (0,37464 + 1,5422 \times \omega - 0,26992 \times \omega^2) \left(1 - T_r^{1/2} \right) \right]^2 = 1,069121832$$

$$I = \frac{1}{\sigma - \epsilon} \ln \left(\frac{z + \sigma \beta}{z + \epsilon \beta} \right) = \frac{1}{2,414214 - (-0,414214)} \ln \left(\frac{z + 2,414214\beta}{z - 0,414214\beta} \right)$$

Donde se incorporaron los parámetros propios de la ecuación de estado en uso, y se calcularon los valores que solo dependen de la temperatura reducida que permanecerá constante.

El uso de la ecuación que nos permite calcular el coeficiente de fugacidad, requiere primero la resolución de la ecuación cúbica que en este caso se hace en forma numérica minimizando la ecuación

$$1 + \beta - q\beta \frac{z - \beta}{(z + \sigma\beta)(z + \epsilon\beta)} - z = 1 + \beta - 6,981509\beta \frac{z - \beta}{(z + 2,414214\beta)(z - 0,414214\beta)} - z = 0$$

para hallar la solución correspondiente a la fase vapor comenzando con una semilla de $z=1$, y la ecuación

$$\beta + (z + \sigma\beta)(z + \epsilon\beta) \frac{1 + \beta - z}{q\beta} - z = \beta + (z + 2,414214\beta)(z - 0,414214\beta) \frac{1 + \beta - z}{6,981509\beta} - z = 0$$

para hallar la solución correspondiente a la fase líquida, cuando se está en la región del domo, comenzando con una semilla de $z = \beta$.

Tabla 10.6: Valores del coeficiente de fugacidad y de la fugacidad del tetracloruro de carbono puro, calculados con la ecuación de Peng y Robinson, a una temperatura reducida de 0,9 y para valores de presión reducida en el rango de 0-1,2. Los valores de saturación son los de la novena línea correspondientes a la presión reducida de 0,486687.

P_r	ϕ	f [kPa]	P [kPa]	v^v [m ³ /mol]	v^L [m ³ /mol]
0,000000	1,000000	0,000	0,000		
0,065789	0,966217	289,865	300,000	0,01339577	—
0,131579	0,932872	559,723	600,000	0,00644582	—
0,197368	0,899910	809,919	900,000	0,00412023	—
0,263158	0,867264	1040,717	1200,000	0,00294912	—
0,328947	0,834845	1252,267	1500,000	0,00223790	—
0,394737	0,802530	1444,553	1800,000	0,00175411	—
0,460526	0,770134	1617,281	2100,000	0,00139644	—
0,486657	0,757181	1680,304	2219,157	0,00127660	0,00014463
0,548246	0,678711	1696,778	2500,000	—	0,00014463
0,657895	0,575502	1726,507	3000,000	—	0,00014463
0,767544	0,501931	1756,758	3500,000	—	0,00014463
0,877193	0,446885	1787,538	4000,000	—	0,00014463
0,986842	0,404191	1818,858	4500,000	—	0,00014463
1,096491	0,370145	1850,727	5000,000	—	0,00014463
1,200000	0,343809	1881,323	5472,000	—	0,00014463

Al igual que arriba en estas ecuaciones se incorporaron los valores de los parámetros de Peng y Robinson y aquellos valores que solo dependen de la temperatura reducida que se mantendrá constante e igual a 0,9.

Sabemos que esta ecuación nos permite predecir el factor de compresibilidad de la fase líquida en equilibrio con la fase vapor aplicando el criterio de Maxwell o como ahora sabemos el de la igualdad de fugacidades, adoptando la raíz superior para la fase vapor y la raíz inferior para la fase líquida, incorporando un valor u el otro según corresponda, y ajustando la función

$$F_{ob} = f^v - f^L = 0$$

Para este trabajo conviene primero predecir la presión de vapor a la temperatura fijada mediante el uso de la ecuación de Antoine para luego, partiendo de este valor ajustar a cero esta ecuación

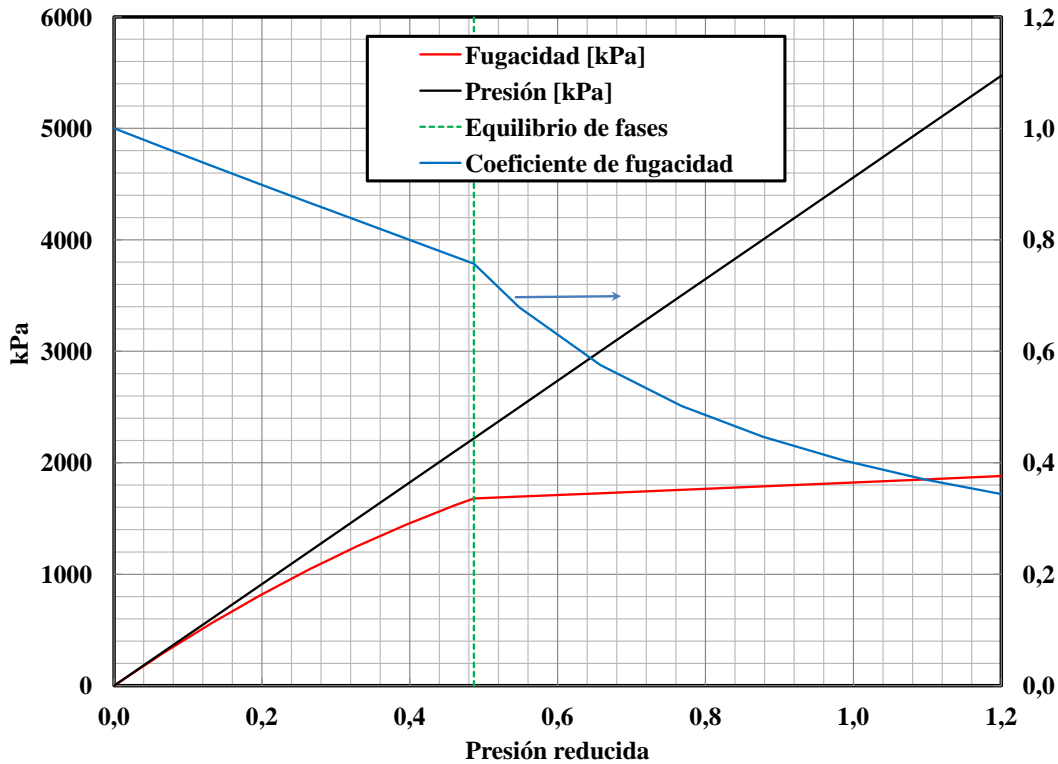


Figura 10.4: Valores del coeficiente de fugacidad y de la fugacidad del tetracloruro de carbono puro a una temperatura reducida de 0,9 y para valores de presión reducida en el rango de 0-1,2, usando la ecuación de estado de Peng y Robinson

variando la presión. Esta parte del cálculo no resulta tan simple como se dice ya que hay que asegurarse que la semilla inferior nunca se inferior, ni siquiera igual al producto $0,414214 \times \beta$.

Se encontró que la presión de vapor es $P = 2219,1568$ que equivale a una $P_r = 0,486657$, con una $f^v = f^L = 1680,3039$ [kPa] y los factores de compresibilidad $z^{vs} = 0,680457$ y $z^{Ls} = 0,077092$. Para predecir el volumen molar del líquido saturado se utiliza el valor de la raíz inferior sobre la campana de coexistencia mediante la ecuación

$$v^{Ls} = z^{Ls} \frac{RT}{P^s} = z^{Ls} \frac{RT_c 0,9}{P_c P_r^s} = 0,077091 \frac{8,314 \times 0,9 \times 556,4}{45,6 \times 10^5 \times 0,486657} = 0,00014463 \left[\frac{m^3}{mol} \right]$$

En nuestro caso supondremos que la fase líquida es incompresible y se utilizará este valor para evaluar la corrección de Poynting. Para vapor sobrecalentado los valores de la tabla se calcularon evaluando la raíz superior de la ecuación cúbica y sustituyendo su valor en el ecuación que permite el cálculo del coeficiente de actividad para valores seleccionados de la Presión del sistema en el rango inferior a la presión de saturación, y a la temperatura reducida de 0,9. Para los cálculos en la región de líquido subenfriado, se utiliza al igual que en el ítem anterior la ecuación

$$f^L = P^s \phi^{vs} \times \exp \left[\int_{P^s}^P \frac{v^L}{RT} dP \right] \cong 2219,157 \times 0,75718123 \times \exp \left[\frac{0,00014463}{8,314 \times 500,76} (P - 2219,16) \times 10^3 \right]$$

donde la presión hay que introducirla en kPa. Los resultados obtenidos se presentan en la tabla (10.6) y en forma gráfica en la figura (10.4)

Problema 10.7. Para el sistema etano (1)/propano (2) como gas, calcule \hat{f}_1 , \hat{f}_2 , $\hat{\phi}_1$ y $\hat{\phi}_2$ a 100°C y 35 [bar], con una composición $y_1 = 0,40$

1. Aplicando la ecuación de Pitzer y Curl para soluciones reales
2. Suponiendo que la mezcla se comporta como solución ideal.
3. Suponiendo que la mezcla se comporta como gas ideal.

Datos:

Tabla 10.7: Propiedades básicas para los compuestos del problema.

Compuesto	PM[G/MOL]	T_c [K]	P_c [bar]	v_c [m ³ /mol]	z_c	ω
Etano	30,070	305,3	48,72	145,5	0,279	0,100
Propano	44,097	369,8	42,48	200,0	0,276	0,152

Solución:

1. **Aplicando la ecuación de Pitzer y Curl para soluciones reales.**

Siendo la ecuación de Pitzer y Curl explícita en volúmen, la ecuación a emplear para el cálculo de los coeficientes de fugacida parcial es

$$\ln(\hat{\phi}_i) = \int_0^P (\hat{z}_i - 1) \frac{dP}{P}$$

Para evaluar el argumento de la integral, primero debe recordarse la extensión de la ecuación de estado para mezclas

$$z_m = 1 + B_m \frac{P}{RT}$$

donde para un sistema binario como el del problema

$$B_m = \sum_{i=1}^C \sum_{j=1}^C y_i y_j B_{ij} = y_1^2 B_{11} + 2y_1 y_2 B_{12} + y_2^2 B_{22}$$

que es la regla de mezclado sugerida por la mecánica estadística para evaluar los parámetros de la ecuación del virial extendida a mezclas. Introduciéndola en la ecuación de Pitzer y Curl y aplicando la definición de propiedades parciales molares conduce a las siguientes ecuaciones

$$\hat{z}_1 = \left(\frac{\partial(nz_m)}{\partial n_1} \right)_{n_2} = 1 + \left(\frac{\partial(nB_m)}{\partial n_1} \right)_{n_2} \frac{P}{RT} = 1 + \frac{P}{RT} [B_{11} + y_2^2 \delta_{12}]$$

$$\hat{z}_2 = \left(\frac{\partial(nz_m)}{\partial n_2} \right)_{n_1} = 1 + \left(\frac{\partial(nB_m)}{\partial n_2} \right)_{n_1} \frac{P}{RT} = 1 + \frac{P}{RT} [B_{22} + y_1^2 \delta_{12}]$$

ecuaciones que al ser introducidas en la fórmula para los coeficientes de fugacidd parcial conducen a su vez a

$$\ln \hat{\phi}_1 = \frac{P}{RT} [B_{11} + y_2^2 \delta_{12}] \quad (10.6)$$

$$\ln \hat{\phi}_2 = \frac{P}{RT} [B_{22} + y_1^2 \delta_{12}] \quad (10.7)$$

con

$$\delta_{12} = 2 B_{12} - B_{11} - B_{22}$$

Para la predicción de los coeficientes del virial emplearemos la correlación propuesta por Abbot. Para compuestos puros vimos que

$$\left(\frac{B_{ii}(T) P_{c_{ii}}}{R T_{c_{ii}}} \right) = \mathbb{B}_{ii}(T_r) = \mathbb{B}_{ii}^o(T_r) + \omega_i \mathbb{B}_{ii}^1(T_r)$$

donde

$$\mathbb{B}_{ii}^o(T_r) = 0,083 - \frac{0,422}{T_{r_i}^{1,6}}$$

$$\mathbb{B}_{ii}^1(T_r) = 0,139 - \frac{0,172}{T_{r_i}^{4,2}}$$

Teniendo en cuenta que $T_{r_1} = 1,222$ y $T_{r_2} = 1,009$, y utilizando los valores críticos de la tabla (??) se tiene que

$$B_{11} = \mathbb{B}_{11} R \frac{T_{c_1}}{P_{c_1}} = \frac{8,314 \times 305,3}{4872} \left[\left(0,083 - \frac{0,422}{1,222^{1,6}} \right) + 0,1 \left(0,139 - \frac{0,172}{1,222^{4,2}} \right) \right] = -0,11284 \left[\frac{m^3}{kmol} \right]$$

$$B_{22} = \mathbb{B}_{22} R \frac{T_{c_2}}{P_{c_2}} = \frac{8,314 \times 369,8}{4282} \left[\left(0,083 - \frac{0,422}{1,009^{1,6}} \right) + 0,152 \left(0,139 - \frac{0,172}{1,009^{4,2}} \right) \right] = -0,24394 \left[\frac{m^3}{kmol} \right]$$

Para el segundo coeficiente del virial cruzado se usará la misma correlación pero con los datos críticos calculados usando las reglas de Lorentz:

$$\omega_{12} = \frac{\omega_1 + \omega_2}{2} = \frac{0,1 + 0,152}{2} = 0,126$$

$$T_{c_{12}} = \sqrt{T_{c_1} T_{c_2}} = \sqrt{305,3 \times 369,8} = 336,01 [K]$$

$$v_{c_{12}} = \left(\frac{v_{c_1}^{1/3} + v_{c_2}^{1/3}}{2} \right)^3 = \left(\frac{145,5^{1/3} + 200^{1/3}}{2} \right)^3 = 171,3 (cm^3 mol^{-1}) = 0,1713 m^3/kmol$$

$$z_{c_{12}} = \frac{z_{c_1} + z_{c_2}}{2} = \frac{0,279 + 0,276}{2} = 0,2775$$

$$P_{c_{12}} = z_{c_{12}} R \frac{T_{c_{12}}}{v_{c_{12}}} = 0,284 \times 83,14 \frac{336,01}{0,1713} = 4525,51 [kPa]$$

$$T_{r_{12}} = \frac{T}{T_{c_{12}}} = \frac{430}{336,01} = 1,111$$

A su vez

$$\mathbb{B}_{12} = \mathbb{B}_{12}^o(T_{r_{12}}) + \omega_{12} \mathbb{B}_{12}^1(T_{r_{12}}) = \left(0,083 - \frac{0,422}{T_{r_{12}}^{1,6}} \right) + \omega_{12} \left(0,139 - \frac{0,172}{T_{r_{12}}^{4,2}} \right) = -0,02818448$$

de donde

$$B_{12} = \mathbb{B}_{12} R \frac{T_{c_{12}}}{P_{c_{12}}} = \frac{8,314 \times 336,01}{4525,51} \left[\left(0,083 - \frac{0,422}{1,111^{1,6}} \right) + 0,126 \left(0,139 - \frac{0,172}{1,111^{4,2}} \right) \right] = -0,16667 \left[\frac{m^3}{kmol} \right]$$

$$\delta_{12} = 2 B_{12} - B_{11} - B_{22} = 2 \times (-0,16667) - (-0,11284) - (-0,24394) = 0,0234 \frac{m^3}{kmol}$$

Introduciendo los valores calculados en las ecuaciones para el cálculo de los coeficientes de fugacidad parcial se obtiene

$$\hat{\phi}_1 = \exp\left(\frac{3500}{8,314\,373,15}[-0,11284 + 0,6^2\,0,0234]\right) = 0,8889$$

$$\hat{\phi}_2 = \exp\left(\frac{3500}{8,314\,373,15}[0,24394 + 0,4^2\,0,0234]\right) = 0,76263$$

y

$$\hat{f}_1 = \hat{\phi}_1 \times y_1 \times P = 1244,46 [kPa]$$

$$\hat{f}_2 = \hat{\phi}_2 \times y_2 \times P = 1601,523 [kPa]$$

Aplicando ahora el teorema de Euler podemos calcular el coeficiente de fugacidad de la mezcla y la fugacidd de la mecla

$$\ln(\phi_m) = y_1 \ln(\hat{\phi}_1) + y_2 \ln(\hat{\phi}_2) = 0,4 \times \ln(0,889) + 0,6 \times \ln(0,76263) = -0,20969759$$

$$\phi_m = \exp(-0,20969759) = 0,81082941$$

$$f_m = \phi_m P = 0,81082941 \times 3500 = 2837,90294 [kPa]$$

2. Suponiendo que la mezcla se comporta como solución ideal.

Una solución es ideal si cumple con una relación linear del tipo

$$\hat{f}_i = y_i R_i(T, P) = y_i f_i$$

Para aplicar esta fórmula necesitamos primero calcula los coeficientes de fugacidad para los componentes puros a la presión y temperatura del sistema. Los coeficientes del virial para los componentes puros ya fueron calculados en el punto anterior de modo que

$$\ln(\phi_1) = \frac{B_{11}P}{RT} = \frac{(-0,11284) \times 3500}{8,314 \times 373,15} = -0,12730 \quad \phi_1 = 0,88050$$

$$\ln(\phi_2) = \frac{B_{22}P}{RT} = \frac{(-0,24394) \times 3500}{8,314 \times 373,15} = -0,27521 \quad \phi_2 = 0,75942$$

$$\ln(\phi_m) = y_1 \ln(\phi_1) + y_2 \ln(\phi_2) = -0,216046 \quad \phi_m = 0,80570$$

De esta forma se tiene que

$$\hat{f}_1 = y_1 f_1 = y_1 \phi_1 P = 0,4 \times 0,8805 \times 3500 = 1232,70 [kPa]$$

$$\hat{f}_2 = y_2 f_2 = y_2 \phi_2 P = 0,6 \times 0,75942 \times 3500 = 1594,782 [kPa]$$

$$f_m = \phi_m P = 0,805698239 \times 3500 = 2819,943836 [kPa]$$

3. Suponiendo que la mezcla se comporta como gases ideales.

Para gases ideales los coeficientes de fugacidad valen 1, por tanto se tiene que:

$$\hat{f}_1 = p_1 = y_1 P = 0,4 \times 3500 = 1400 [kPa]$$

$$\hat{f}_2 = p_2 = y_2 P = 0,6 \times 3500 = 2100 [kPa]$$

$$f_m = P = 3500 [kPa]$$

Problema 10.8. Para el sistema etano(1)/propano(2) como gas, calcule \hat{f}_1 , \hat{f}_2 , $\hat{\phi}_1$ y $\hat{\phi}_2$ a 100°C y $35[\text{bar}]$ con una composición $y_1=0,40$, suponiendo

- Que la solución obedece a la ecuación de estado RKS.
- Que la mezcla se comporta como una solución ideal.

Datos.

Tabla 10.8: Propiedades críticas para cada componente del sistema

Compuesto	$PM[\text{g/mol}]$	$T_c[\text{K}]$	$P_c[\text{bar}]$	$v_c[\text{cm}^3/\text{mol}]$	z_c	ω
Etano (1)	30,070	305,3	48,72	145,5	0,279	0,100
Propano (2)	44,097	369,8	42,48	200,0	0,276	0,152

Solución:

- Cuando la solución se comporta de acuerdo con la ecuación de estado RKS.
- Cuando la mezcla se comporta como una solución ideal.

Problema 10.9. Una mezcla gaseosa ternaria tiene la siguiente composición molar: 20% de A, 35% de B y 45% de C a 60 atm y 75°C . Si los coeficientes de fugacidad parcial de A, B y C tienen los valores de 0,7, 0,6, y 0,9 respectivamente, calcular la fugacidad de la mezcla.

Solución:

Como se ha demostrado en teoría, el logaritmo natural del coeficiente de fugacidad parcial es una propiedad parcial molar. A partir de información sobre los coeficientes de fugacidad parcial para cada componente de una mezcla es factible el cálculo del coeficiente de fugacidad de la mezcla aplicando el teorema de Euler

$$\ln(\phi_m) = \sum_{i=1}^C x_i \ln(\hat{\phi}_i)$$

En este caso

$$\ln(\phi_m) = 0,20 \ln(0,7) + 0,35 \ln(0,6) + 0,45 \ln(0,9) = -0,2975$$

y en consecuencia

$$\begin{aligned} \phi_m &= \exp(-0,2975) = 0,7426 \\ f_m &= \phi_m P = 0,7426 \times 60 = 44,55 \text{ atm} \end{aligned}$$

Problema 10.10. Determine la fugacidad del oxígeno a 20°C y 80 [bar] utilizando la siguiente ecuación de estado

$$Pv = 1,07425 - 0,000753P + 0,15 \cdot 10^{-5}P^2$$

donde v es el volumen molar y P la presión en atmósferas. La ecuación es válida únicamente para la isoterma de 20°C .

Solución:

Si consideramos que la ecuación dada es un polinomio en la variable presión que ajusta los datos experimentales de $P \times v$, y considerando que todo gas tiende a comportarse como gas ideal a medida que la presión tiende a cero, se tiene

$$\lim_{P \rightarrow 0} (Pv) = 1,07425 = RT$$

En consecuencia se tiene que

$$z = \frac{Pv}{RT} = \frac{1,07425 - 0,000753P + 0,15 \times 10^{-5}P^2}{1,07425} = 1 - \frac{0,000753}{1,07425}P + \frac{0,15 \times 10^{-5}}{1,07425}P^2$$

Sustituyendo esta ecuación en la fórmula para el cálculo del coeficiente de fugacidad se tiene

$$\begin{aligned} \ln(\phi) &= \int_0^P (z - 1) \frac{dP}{P} = \int_0^P \left(-\frac{0,000753}{1,07425}P + \frac{0,15 \times 10^{-5}}{1,07425}P^2 \right) \frac{dP}{P} \\ &= \int_0^{80} \left(-\frac{0,000753}{1,07425} + \frac{0,15 \times 10^{-5}}{1,07425}P \right) dP = \left(-\frac{0,000753}{1,07425}P + \frac{0,15 \times 10^{-5}}{2 \times 1,07425}P^2 \right) \Big|_0^{80} \\ &= -0,04714 \end{aligned}$$

En consecuencia

$$\begin{aligned} \phi &= \exp(-0,04714) = 0,954 \\ f &= \phi P = 0,954 \times 80 = 76,32 \text{ [bar]} \end{aligned}$$

Problema 10.11. Usando la ecuación de Soave estime la fugacidad del propano líquido a una temperatura reducida de 0,8 y una presión reducida de 1,2. Para determinar la presión de saturación y el volumen de líquido saturado utilice las siguientes combinaciones:

- La ecuación de Antonie combinada con la raíz inferior de la ecuación SRK a dicha presión para evaluar v^{L_s} .
- La ecuación de Antoine combinada con la ecuación de Racket para evaluar v^{L_s} .
- La ecuación SRK aplicando el criterio de Maxwell para evaluar la presión de vapor saturado y el v^{L_s} .
- La ecuación SRK aplicando el criterio de igualdad de fugacidades para evaluar la presión de vapor saturado y el v^{L_s} .

Hacer un breve análisis de resultados

Solución:

Los datos para el propano pueden encontrarse en la tabla (10.7) y los cálculos se harán

- **Utilizando la ecuación SRK en fase vapor usando la ecuación de Antonie para determinar P^s y la raíz inferior de la ecuación SRK a dicha presión para evaluar v^{L_s} .**

Se solicita el cálculo de la fugacidad como líquido subenfriado a la $T_r = 0,8$ y a la presión $P_r = 1,2$. Para ello se utilizará la ecuación

$$f_i^L = P_i^s \phi_i^s \exp \left[\int_{P_i^s}^P \frac{v_i^L}{RT} dP \right] \approx P_i^s \phi_i^s \exp \left[\frac{v_i^L}{RT} (P - P_i^s) \right]$$

donde, como se indica se supondrá que el volumen de líquido subenfriado es independiente de la presión e igual al volumen de líquido saturado a la temperatura reducida especificada. Para este ítem la presión de saturación debe calcularse con la ecuación de Antoine con $T = T_c * T_r = 369,8 \times 0,8 = 295,84$ [K]

$$P^s = P_c \exp \left[A_1 - \frac{A_2}{T[\text{K}] + A_3} \right] = 42,48 \exp \left[5,2976 - \frac{1850,8409}{295,84 - 26,16} \right] = 8,878[\text{bar}]$$

Esto nos permite calcular la presión reducida de saturación $P_r^s = P/P_c = 8,878/42,48 = 0,2090$. Con este dato y la temperatura reducida especificada en el enunciado es posible evaluar la raíz superior dada por la ecuación RKS y con ella el coeficiente de fugacidad para vapor saturado, y la raíz inferior para evaluar el volumen de líquido saturado. Para esto es conveniente utilizar la Ecuación RKS escrita de las siguientes formas para poder proceder de forma numérica

$$1 + \beta - q\beta \frac{z - \beta}{(z + \sigma\beta)(z + \beta)} - z = 1 + \beta - q\beta \frac{z - \beta}{(z + \beta)z} - z = 0$$

conveniente para hallar la raíz superior correspondiente a la fase de vapor saturado comenzando con una semilla de $z=1$, y la ecuación

$$\beta + (z + \sigma\beta)(z + \beta) \frac{1 + \beta - z}{q\beta} - z = \beta + (z + \beta)z \frac{1 + \beta - z}{q\beta} - z = 0$$

mejor adaptada para evaluar la raíz inferior correspondiente a la fase líquida, comenzando con una semilla de $z = \beta$. Para utilizar estas ecuaciones previamente hay que evaluar los parámetros de la ecuación de estado

$$\alpha(T_r, \omega) = \left[1 + (0,48 + 1,574\omega - 0,176\omega^2) \left(1 - T_r^{1/2} \right) \right]^2 = 1,156708296$$

$$\beta^s = \Omega \frac{P_r^s}{T_r} = 0,08664 \frac{0,208983424}{0,8} = 0,022632905$$

$$q = \frac{\Psi \alpha(T_r, \omega)}{\Omega T_r^s} = \frac{0,42748 \times 1,156708296}{0,08664 \times 0,8} = 7,133969044$$

Introduciendo estos valores en las dos ecuaciones previas, y comenzando en la primera con la semilla $z^v = 1$ se obtiene que el factor de compresibilidad para el vapor saturado es $z^{vs} = 0,8406315$, y comenzando en la segunda con la semilla $z^L = 0,022632905$ se obtiene que el factor de compresibilidad para el líquido saturado es $z^{Ls} = 0,034935933$.

Para la raíz superior tendremos

$$I^{vs} = \frac{1}{\sigma - \varepsilon} \ln \left(\frac{z^{vs} + \sigma \beta^{vs}}{z^{vs} + \varepsilon \beta^{vs}} \right) = \ln \left(\frac{z^{vs} + \beta^{vs}}{z^{vs}} \right) = 0,026567628$$

Ahora se puede evaluar el coeficiente de fugacidad para el vapor saturado utilizando la raíz superior

$$\ln(\phi^{vs}) = \frac{g^{Rs}}{RT} = (z^{vs} - 1) - \ln(z^{vs} - \beta^s) - qI^{vs} = -0,148006474$$

de donde resulta

$$\phi^{vs} = \exp(-0,148006474) = 0,8624$$

Para calcular la fugacidad de líquido subenfriado a la presión reducida de 1,2, necesitamos primero estimar el volumen molar de la fase líquida. A falta de mayor información se puede suponer que el líquido es incompresible y que su volumen es igual al volumen de líquido saturado estimado a partir de la raíz inferior

$$v^{Ls} = z^{Ls} \frac{RT}{P^s} = 0,034935933 \frac{8,314 \times 295,84}{8,877615852 \times 10^5} = 9,67928E - 05 \left[\frac{m^3}{mol} \right] = 0,09679 \left[\frac{m^3}{kmol} \right]$$

Ahora, considerando que la presión del sistema es $P = P_c \times 1,2 = 50,976 [bar]$, se tiene que

$$\begin{aligned} f_i^L &= P_i^s \varphi_i^s \exp \left[\int_{P_i^s}^P \frac{v_i^L}{RT} dP \right] \approx P^s \phi^s \exp \left[\frac{z^{Ls}}{P^s} (P - P^s) \right] \\ &= 8,8776 \times 0,8624 \times \exp \left[\frac{0,034935933}{8,8776} (50,976 - 8,8776) \right] = 9,03581 [bar] \end{aligned}$$

- **Utilizando la ecuación SRK en fase vapor asociada a la ecuación de Antoine para determinar P^s y la de Racket para evaluar v^{Ls} .**

La única diferencia con el ítem anterior está en que ahora el volumen de líquido saturado debe evaluarse utilizando la ecuación de Racket

$$v^{Ls} = v_c z_c^{(1-T_r)^{0,2857}} = 200 \times 10^{-6} 0,276^{(1-0,8)^{0,2857}} = 8,871974 \times 10^{-5} \left[\frac{m^3}{mol} \right]$$

Con este valor tendremos

$$\begin{aligned} f^L &= P^s \varphi^s \exp \left[\int_{P^s}^P \frac{v^L}{RT} dP \right] \approx P^s \varphi^s \exp \left[\frac{v_i^{Ls}}{RT} (P - P_i^s) \right] \\ &= 8,8776 \times 0,8624 \times \exp \left[\frac{8,871974}{8,314 \times 295,84} (50,976 - 8,8776) \right] = 8,9118 [bar] \end{aligned}$$

- **Utilizando solo la ecuación SRK auxiliada por el criterio de Maxwell para predecir la P^s , y utilizando la raíz inferior correspondiente a esta presión para evaluar v^{Ls} .**

Sabemos que el criterio establece que el area debajo de la curva dada por la ecuación SRK debe ser igual al trabajo de expansión sobre el domo. En término de los parámetros de la ecuación SRK la aplicación de este criterio toma la forma

$$z^{vs} - z^{Ls} = \ln \left(\frac{z^{vs} - \beta}{z^{Ls} - \beta} \right) - \frac{1}{\sigma - \varepsilon} \ln \left[\frac{(z^{vs} + \varepsilon\beta)(z^{Ls} + \sigma\beta)}{(z^{vs} + \sigma\beta)(z^{Ls} + \varepsilon\beta)} \right]$$

Dándole la forma de función objetivo y adaptándola específicamente a la ecuación de estado SRK toma la forma

$$Fob = \ln \left(\frac{z^{vs} - \beta}{z^{Ls} - \beta} \right) - \ln \left[\frac{z^{vs}(z^{Ls} + \beta)}{(z^{vs} + \beta)z^{Ls}} \right] - (z^{vs} - z^{Ls}) = 0$$

la cual debe converger a cero en la medida de que la presión del sistema tienda a la presión de saturación. Variando la presión de vapor estimada se lograron los siguientes resultados

$$\begin{aligned} P &= 9,07519965 \\ Fob &= 3,30971E - 10 \\ \phi^{vs} &= 0,859365801 \\ \phi^{Ls} &= 0,859365801 \\ f^{vs} &= 7,79891622 \text{ [bar]} \\ f^{Ls} &= 7,798916223 \text{ [bar]} \end{aligned}$$

La fugacidad del propano líquido a la temperatura reducida de 0,8 y a la presión reducida de 1,2 solicitada es

$$\begin{aligned} f^L(T_r; P_r) &= f^L(0,8; 1,2) = P^s \phi^s \exp \left[\int_{P^s}^P \frac{v^L}{RT} dP \right] \approx P^s \phi^s \exp \left[\frac{z^{Ls}}{P^s} (P - P^s) \right] \\ &= 9,0752 \times 0,8594 \times \exp \left[\frac{0,035705679}{9,0752} (50,976 - 9,0752) \right] = 9,1967 \text{ [bar]} \end{aligned}$$

- **Utilizando solo la ecuación SRK auxiliada por el criterio de igualdad de fugacidades para predecir la P^s , y utilizando la raíz inferior correspondiente a esta presión para evaluar v^{Ls} .**

Observando los resultados del ítem anterior, la aplicación del criterio de Maxwell conduce prácticamente al criterio de igualdad de fugacidades. En consecuencia se obtienen los mismos resultados.

Problema 10.12. El calor de mezclado para el sistema *n*-octanol(1)/*n*-decano(2) se aproxima bien con la ecuación:

$$\Delta h_m = x_1 x_2 [A + B(x_1 - x_2)] \left[\frac{J}{mol} \right]$$

donde:

$$A = -12974 + 51,505 \times T$$

$$B = 8782,8 - 34,129 \times T$$

con T en K . Si en un mezclador adiabático que opera en estado estacionario se introduce continuamente dos soluciones, una a) con $x_1=0.2$ y otra b) con $x_1=0.9$ en una relación molar de 2:1 respectivamente, determine la temperatura a la salida del mezclador si la temperatura de entrada para ambas corrientes es de $300 K$. Considere que las capacidades calóricas para ambos compuestos puros son independientes de la temperatura con un valor de $40 \left[\frac{J}{mol K} \right]$ para el compuesto (1) y de $20 \left[\frac{J}{mol K} \right]$ para el compuesto (2).

Solución:

Problema 10.13. Para una solución líquida binaria particular el contenido entálpico por mol de mezcla esta dado por la siguiente ecuación

$$h_m = x_1 (a_1 + b_1 x_1) + x_2 (a_2 + b_2 x_2)$$

donde a_1 , a_2 , b_1 y b_2 son constantes. Como esta ecuación tiene la forma $h_m = x_1 \hat{h}_1 + x_2 \hat{h}_2$ dada por el teorema de Euler, podría suponerse que $\hat{h}_1 = a_1 + b_1 x_1$ y $\hat{h}_2 = a_2 + b_2 x_1$. Se desea que:

1. Demuestre si esta suposición es cierta o falsa.
2. Muestre si al aplicar el teorema de Euler a sus resultados es posible obtener la ecuación original para h_m .
3. Demuestre si las expresiones supuestas en el enunciado respetan la ecuación de Gibbs-Duhem

$$x_1 \left(\frac{\partial \hat{h}_1}{\partial x_1} \right) + x_2 \left(\frac{\partial \hat{h}_2}{\partial x_1} \right) = 0$$

a T y P constantes.

4. Demuestre si las expresiones por usted deducidas lo hacen.

Solución:

1. **Demostración de si la suposición realizada es cierta o falsa.**

En teoría se ha demostrado que

$$\begin{aligned} \hat{h}_1 &= h_m - x_2 \left(\frac{\partial h_m}{\partial x_2} \right) = h_m + x_2 \left(\frac{\partial h_m}{\partial x_1} \right) \\ \hat{h}_2 &= h_m - x_1 \left(\frac{\partial h_m}{\partial x_1} \right) \end{aligned}$$

Para evaluar las propiedades parciales molares debe evaluarse la derivada indicada en estas ecuaciones partiendo de la expresión dada para el contenido entálpico de la mezcla

$$h_m = x_1 (a_1 + b_1 x_1) + x_2 (a_2 + b_2 x_2) = x_1 (a_1 + b_1 x_1) + (1 - x_1) (a_2 + b_2 (1 - x_1))$$

obteniéndose

$$\left(\frac{\partial h_m}{\partial x_1} \right) = (a_1 + 2b_1 x_1) - (a_2 + 2b_2 x_2)$$

Sustituyendo esta expresión en las ecuaciones escritas para el cálculo de las propiedades parciales molares, luego de simplificar y reagrupar se tiene

$$\begin{aligned} \hat{h}_1 &= h_m - x_2 \left(\frac{\partial h_m}{\partial x_2} \right) = h_m + x_2 \left(\frac{\partial h_m}{\partial x_1} \right) = a_1 + b_1 x_1 + x_2 (b_1 x_1 - b_2 x_2) \\ \hat{h}_2 &= h_m - x_1 \left(\frac{\partial h_m}{\partial x_1} \right) = a_2 + b_2 x_2 - x_1 (b_1 x_1 - b_2 x_2) \end{aligned}$$

que no coinciden con las supuestas en el enunciado a menos que aceptemos el caso extremo de que $b_1 = b_2 = 0$ que no es lo planteado.

2. **Demostrar que al aplicar el teorema de Euler es posible obtener la ecuación original para h_m .**

Aplicando el teorema de Euler usando las expresiones deducidas en el ítem anterior se tiene

$$h_m = x_1 \hat{h}_1 + x_2 \hat{h}_2 = x_1 [a_1 + b_1 x_1 + x_2 (b_1 x_1 - b_2 x_2)] + x_2 [a_2 + b_2 x_2 - x_1 (b_1 x_1 - b_2 x_2)]$$

de donde agrupando y simplificando se obtiene efectivamente la expresión dada en el enunciado para el contenido entálpico de la mezcla.

3. **Demostrar si las expresiones supuestas en el enunciado respetan la ecuación de Gibbs-Duhem.**

Derivando las expresiones propuestas para el contenido entálpico parcial molar de cada componente se tiene

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \hat{h}_1}{\partial x_1} \right) &= \left(\frac{\partial(a_1+b_1x_1)}{\partial x_1} \right) = b_1 \\ \left(\frac{\partial \hat{h}_2}{\partial x_1} \right) &= \left(\frac{\partial(a_2+b_2x_2)}{\partial x_1} \right) = -b_2 \end{aligned}$$

Aplicando ahora la ecuación de Gibbs-Duhem con la restricción de temperatura y presión constantes se tiene

$$x_1 \left(\frac{\partial \hat{h}_1}{\partial x_1} \right) + x_2 \left(\frac{\partial \hat{h}_2}{\partial x_1} \right) = x_1 b_1 - x_2 b_2 \neq 0$$

que no cumple con la restricción de que sea igual a cero a menos que $b_1 = b_2 = 0$

4. **Demostrar si lo hacen las expresiones deducidas para este problema.**

A partir de las expresiones derivadas en el ítem 1 se tiene que

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \hat{h}_1}{\partial x_1} \right) &= b_1 - (b_1 x_1 - b_2 x_2) + x_2 (b_1 + b_2) \\ \left(\frac{\partial \hat{h}_2}{\partial x_1} \right) &= -b_2 - (b_1 x_1 - b_2 x_2) - x_1 (b_1 + b_2) \end{aligned}$$

Aplicando la ecuación de Gibbs-Duhem se demuestra su cumplimiento

$$\begin{aligned} x_1 \left(\frac{\partial \hat{h}_1}{\partial x_1} \right) + x_2 \left(\frac{\partial \hat{h}_2}{\partial x_1} \right) &= x_1 [b_1 - (b_1 x_1 - b_2 x_2) + x_2 (b_1 + b_2)] + x_2 [-b_2 - (b_1 x_1 - b_2 x_2) - x_1 (b_1 + b_2)] \\ &= (b_1 x_1 - b_2 x_2) - x_1 (b_1 x_1 - b_2 x_2) - x_2 (b_1 x_1 - b_2 x_2) + x_1 x_2 (b_1 + b_2) - x_1 x_2 (b_1 + b_2) \\ &= (b_1 x_1 - b_2 x_2) - (b_1 x_1 - b_2 x_2) = 0 \end{aligned}$$

Problema 10.14. A 25°C y una presión de 3 [bar], el cambio de volumen por mezclado de una mezcla binaria líquida puede representarse mediante la siguiente ecuación

$$\Delta v_m = x_1 x_2 (40x_1 + 21x_2) \left[\frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} \right]$$

Se sabe que los respectivos volúmenes molares como líquidos puros a 1 [bar] son: $v_1 = 110$ y $v_2 = 90$ [cm^3/mol]. Determine los volúmenes parciales molares para una mezcla equimolar en las condiciones de operación.

Para dar respuesta a lo solicitado ha tenido que hacer una suposición. Indique cual.

Solución:

En la teoría se derivaron las expresiones

$$\begin{aligned} \hat{v}_1 - v_1 &= \Delta v - x_2 \left(\frac{\partial \Delta v}{\partial x_2} \right) = \Delta v + x_2 \left(\frac{\partial \Delta v}{\partial x_1} \right) \\ \hat{v}_2 - v_2 &= \Delta v - x_1 \left(\frac{\partial \Delta v}{\partial x_1} \right) \end{aligned}$$

para cuya aplicación debe obtenerse la expresión de la derivada indicada. De la expresión dada en el enunciado para Δv se tiene

$$\left(\frac{\partial \Delta v}{\partial x_1} \right) = (1 - 2x_1)(40x_1 + 21x_2) + 19x_1 x_2$$

que al ser sustituida en las expresiones dadas arriba, para una solución equimolar, conduce a que

$$\begin{aligned} \hat{v}_1 - v_1 &= \Delta v - x_2 \left(\frac{\partial \Delta v}{\partial x_2} \right) = \Delta v + x_2 \left(\frac{\partial \Delta v}{\partial x_1} \right) = x_1 x_2 (40x_1 + 21x_2) + x_2 [(1 - 2x_1)(40x_1 + 21x_2) + 19x_1 x_2] = 10 \left[\frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} \right] \\ \hat{v}_2 - v_2 &= \Delta v - x_1 \left(\frac{\partial \Delta v}{\partial x_1} \right) = x_1 x_2 (40x_1 + 21x_2) - x_1 [(1 - 2x_1)(40x_1 + 21x_2) + 19x_1 x_2] = 5,25 \left[\frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} \right] \end{aligned}$$

En consecuencia

$$\begin{aligned} \hat{v}_1 &= v_1 + 10 = 110 + 10 = 120 \left[\frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} \right] \\ \hat{v}_2 &= v_2 + 5,25 = 90 + 5,25 = 95,25 \left[\frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} \right] \end{aligned}$$

Problema 10.15. Una mezcla gaseosa cuaternaria a 60 [bar] y 75°C tiene la siguiente composición: 20 % de A, 25 % de B y 40 % de C, completando con un compuesto D. Si los coeficientes de fugacidad parciales de A, B, C y D tienen los valores 0.7, 0.6 y 0.9 y 0,5 respectivamente, calcular el coeficiente de fugacidad y la fugacidad de la mezcla.

Solución:

Aplicando el teorema de Euler se tiene

$$\ln(\phi_m) = x_A \ln(\hat{\phi}_A) + x_B \ln(\hat{\phi}_B) + x_C \ln(\hat{\phi}_C) + x_D \ln(\hat{\phi}_D) = -0,34515768$$

y en consecuencia que

$$\phi_m = 0,70810869$$

Aplicando ahora la definición del coeficiente de fugacidad se tiene que

$$f_m = \phi_m P = 0,70810869 \times 60 = 42,4865215 \text{ [bar]}$$

Problema 10.16. Para el sistema gaseoso etileno (1)-propileno (2) a 150°C , 30 [bar] y una composición de $y_1 = 0,30$ determine las fugacidades parciales y los coeficientes de fugacidad parciales para ambos componentes, como así también la fugacidad de la mezcla, suponiendo que es válida la ecuación de estado del gas ideal.

Solución:

Sabemos que si se cumple la ley de gases ideales las fugacidades parciales son iguales a la presión parcial. Por lo tanto

$$\begin{aligned}\hat{\phi}_1 &= 1 & y & \hat{f}_1 = x_1 P = 0,30 \times 30 = 9 \text{ [bar]} \\ \hat{\phi}_2 &= 1 & y & \hat{f}_2 = x_2 P = 0,70 \times 30 = 21 \text{ [bar]}\end{aligned}$$

Para la mezcla tendremos

$$\phi_m = 1 \quad y \quad f_m = 30 \text{ [bar]}$$

Problema 10.17. Estime la presión de vapor ciclopentano a 110°C usando el criterio de igualdad de fugacidades y luego el coeficiente de fugacidad y la fugacidad a la misma temperatura para una presión de 275 [bar].

Datos: $P_c = 45,02[\text{bar}]$; $T_c = 511,8\text{K}$; $\omega = 0,196$; $z_c = 0,273$; $v_c = 258[\text{cm}^3/\text{mol}]$. Use la ecuación de estado de Peng-Robinson.

Solución:

Para hallar la presión de vapor a la temperatura indicada aplicaremos la condición de igualdad de fugacidades fase a fase. Como el compuesto es puro este criterio será equivalente a cualquiera de los siguientes

$$\begin{aligned} f^v &= f^L \\ \phi^v &= \phi^L \\ \ln(\phi^v) &= \ln(\phi^L) \end{aligned}$$

Como hemos visto

$$\frac{g^R}{RT} = \ln(\phi) = z - 1 - \ln(z - \beta - qI)$$

Donde para la ecuación de Peng-Robinson se tiene

$$\begin{aligned} \beta &= 0,07775 \left(\frac{P_r}{T_r} \right) \\ q &= \frac{0,45724 \times \alpha(T_r, \omega)}{0,07775 \times T_r} \\ \alpha(T_r, \omega) &= \left[1 + (0,37464 + 1,5422\omega - 0,26992\omega^2) \left(1 - T_r^{1/2} \right) \right]^2 \\ I &= \frac{1}{\sigma - \epsilon} \ln \left(\frac{z + \sigma\beta}{z + \epsilon\beta} \right) \end{aligned}$$

con $\sigma = 1 + \sqrt{2}$ y $\epsilon = 1 - \sqrt{2}$ La temperatura es un dato y se requiere determinar la presión de saturación. Un procedimiento a seguir es

1. Suponer una presión de saturación que en el primer intento se tomó igual a la presión de saturación dada por la ecuación de Antoine, $P=5,2$ [bar] acotada después de la primera cifra decimal.
2. Hallar la raíz superior e inferior de la ecuación de Peng-Robinson por el método numérico de recurrencia.
3. Con estas raíces verificar el cumplimiento de la igualdad

$$\ln(\phi^{vs}) = \ln(\phi^{Ls})$$

La cual bajo la forma de función objetivo puede escribirse de la forma

$$\left[z^{vs} - \beta - \ln(z^{vs} - \beta) - q \frac{1}{\sigma - \epsilon} \ln \left(\frac{z^{vs} + \sigma\beta}{z^{vs} + \epsilon\beta} \right) \right] - \left[z^{Ls} - \beta - \ln(z^{Ls} - \beta) - q \frac{1}{\sigma - \epsilon} \ln \left(\frac{z^{Ls} + \sigma\beta}{z^{Ls} + \epsilon\beta} \right) \right] \Rightarrow 0$$

4. Si no se cumple la igualdad a cero suponer una variación de un dígito en la dirección de disminución o subiendo volviendo al ítem 2 para repetir el procedimiento. Se continúa aproximando el valor cero ajustando la última cifra decimal hasta convergencia.

La convergencia se dió por satisfactoria para una presión de 5,19505 lográndose una función objetivo igual a $2,48065 \times 10^{-07}$. El coeficiente de fugacidad del vapor saturado resultó igual a 0,901331505. Como sabemos, ahora podemos calcular la fugacidad del líquido subenfriado a la temperatura indicada y a una presión de 275 [bar] mediante la ecuación

$$f^L(275) = P^{vs} \phi^{vs} \exp \left[\int_{P^{vs}}^P \frac{v^L}{RT} dP \right]$$

Para aplicarla necesitaremos datos de v^L en función de la presión para todo el rango de integración. Como no tenemos esa información recurriremos al v^{Ls} que puede obtenerse utilizando el factor de compresibilidad para líquido saturado evaluado en el procedimiento de seguido para determinar la presión de saturación

$$v^{Ls} = z^{Ls} \frac{RT}{P^s} = 0,016821869 \frac{8,314 \times 383,15}{5,19505 \times 10^5} = 0,000102462 \left[\frac{m^3}{mol} \right] = 0,10246172 \left[\frac{m^3}{kmol} \right]$$

o utilizando la ecuación de Rackett

$$v^{Ls} = v_c^L z_c^{(1-T_r)^{2/7}} = 258 \times 0,273^{(1-0,748632278)^{2/7}} = 107,5457772 \left[\frac{cm^3}{mol} \right] = 0,10754578 \left[\frac{m^3}{kmol} \right]$$

valor que se compara bastante bien con el determinado por Peng-Robinson. La temperatura reducida para este caso es de 0,748632278. No tenemos una ley que nos de la dependencia del volumen molar con la presión. Un solución aproximada es suponer que es independiente de la presión con lo que se tiene

$$f^L(275) = P^{vs} \varphi^{vs} \exp \left[\int_{P^s}^P \frac{v^L}{RT} dP \right] = P^{vs} \varphi^{vs} \exp \left[\frac{v^{Ls}}{RT} (P - P^s) \right] = P^{vs} \varphi^{vs} \exp \left[\frac{z^{Ls}}{P^s} (P - P^s) \right] = 5,19505 \times 0,901331505 \times \exp$$

$$f_{rackett}^L = P^{vs} \varphi^{vs} \exp \left[\int_{P^s}^P \frac{v^L}{RT} dP \right] = P^{vs} \varphi^{vs} \exp \left[\frac{v^{Ls}}{RT} (P - P^s) \right] = 11,64306735 [bar]$$

valores que pueden considerarse equivalentes.

Como la temperatura reducida es menor a 0,8 el valor calculado pudiera ser aceptable. Si se necesitara mayor precisión habrá que encontrar alguna forma de predecir la dependencia del volumen de líquido subenfriado con la presión. Ahora podemos calcular el coeficiente de fugacidad como

$$\phi^L(275) = \frac{f^L}{P} = \frac{11,21742036}{275} = 0,040790619$$

Problemas con información de resultados a verificar.

Problema 10.18. Para el sistema $CH_4(1)$, $C_2H_6(2)$ y C_3H_8 en estado gaseoso, estime \hat{f}_1 , \hat{f}_2 , \hat{f}_3 , $\hat{\phi}_1$, $\hat{\phi}_2$ y $\hat{\phi}_3$ a una temperatura de $100^\circ C$, presión de 35 bar, $y_1 = 0,21$ y $y_2 = 0,43$

1. Usando la ecuación de Pitzer y Curl

Resultado: 7.48965 bar, 13.25905 bar, 9.7650 bar, 1.019, 0.881 y 0.775

2. Usando la ecuación de Suave

Resultado: 7.73631 bar, 11.0732 bar, 9.04609 bar, 1.0526, 0.73576 y 0.71794. Para la mezcla se obtiene $z_m = 0,83088$, $\phi_m = 0,78625$ y $f_m = 27,5188$ [bar].

3. Suponiendo que la solución se comporta como solución ideal

Resultado: 7.182 bar, 13.25088 bar, 9.56916 bar, 0.977, 0.881 y 0.759

Problema 10.19. Para el acetileno determine la presión de saturación usando la ecuación Redlich y Kwong a la temperatura normal de ebullición y a la temperatura $T = (0,85T_c)$.

Respuesta:

$P^{sat} = 1,6$ bar y $P^{sat} = 20,27$ bar respectivamente

Problema 10.20. Repita el problema anterior pero utilizando Para el acetileno determine la presión de saturación a la temperatura normal de ebullición y a la temperatura $T = (0,85T_c)$ usando la

1. La ecuación de Soave.

Respuesta:

$P^{sat} = 1,073$ bar y $P^{sat} = 20,016$ bar respectivamente

2. La ecuación de Peng-Robinson.

Respuesta:

$P^{sat} = 1,09$ bar y $P^{sat} = 19,768$ bar respectivamente

El valor experimental a $T = 0,85 T_c$ es de 19.78 bar.

Problema 10.21. Estime la fugacidad y el coeficiente de fugacidad para isobuteno como gas en las siguientes condiciones

1. Usando la ecuación de Pitzer y Curl a $280^\circ C$ y 20 bar.

Resultado: $f=18.76$ [bar]

2. Usando la correlación de Lee-Kesler a $280^\circ C$ y 100 bar.

Resultado: $f=73.169$ [bar] y $\phi = 0,732$

Problema 10.22. Para el acetileno determine la presión de saturación usando la ecuación Redlich y Kwong a las temperaturas de $100^\circ C$ y $T = (0,85T_c)$.

Resultado: $P^{sat} = 1,6$ bar y $P^{sat} = 20,27$ bar respectivamente.

Problema 10.23. Repita el ejercicio anterior pero utilizando

1. La ecuación de Soave.

Respuesta: $P^{sat} = 1,073$ bar y $P^{sat} = 20,016$ bar respectivamente.

2. La ecuación de Peng-Robinson.

Respuesta: $P^{sat} = 1,09$ bar y $P^{sat} = 19,768$ bar respectivamente

El valor experimental a $T = 0,85 T_c$ es de 19.78 bar.

Problema 10.24. Realice una buena estimación de la fugacidad y de g^R/RT para el SO_2 a 600 K y 300 bar.

(R: $f=217.14$ y $g^R/RT = -0,323$)

problemas adicionales

Problema 10.25. Utilizando el criterio de Maxwell y también el de la igualdad de fugacidades en conjunto con la ecuación de estado de Soave, determine la presión de vapor y los volúmenes molares de saturación del metano (líquido y vapor) a 165 K. Compare sus resultados con los valores experimentales: $P_{\text{sat}} = 1,937 \text{ MPa}$, $v_l = 0,003083 \text{ m}^3/\text{kg}$ y $v_g = 0,03171 \text{ m}^3/\text{kg}$

Problema 10.26. Demostrar que para ecuaciones de estado explícitas en P ($P=f(T,v)$) el coeficiente de fugacidad para un compuesto puro se puede calcular con la ecuación

$$\ln(\phi_i) = \int_{v_i}^{\infty} (z_i - 1) \frac{dv}{v} + (z_i - 1) - \ln(z_i)$$

Problema 10.27. A partir de la información sobre el factor de compresibilidad a 150°C dado en la tabla (10.9), elabore gráficas de la fugacidad y del coeficiente de fugacidad en función de la presión para presiones de hasta 500 bar. Compare sus resultados con los que se obtienen usando la ecuación

$$\phi = \exp \left[\left(\mathbb{B}^0 + \omega \mathbb{B}^1 \right) \frac{P_r}{T_r} \right]$$

Tabla 10.9: Datos de factor de compresibilidad para CO_2 a 150°C.

$P(\text{bar})$	z	$P(\text{bar})$	z
10	0.985	100	0.869
20	0.970	200	0.765
40	0.942	300	0.762
60	0.913	400	0.824
80	0.885	500	0.910

Problema 10.28. Determine la presión de saturación del vapor de agua a 100°C utilizando el concepto de fugacidad en el equilibrio con la ecuación de estado de Soave. Compare su resultado con el valor reportado en las tablas de vapor.

Problema 10.29. Calcule la fugacidad del 1-buteno a 280°F y 450 psia, utilizando los valores experimentales reseñados en la tabla (10.10).

Problema 10.30. Calcule el coeficiente de fugacidad y la función (g^R/RT) para el SO_2 a 500 K y 300 bar utilizando

1. Las tablas de Lee-Kesler
2. La ecuación de Pitzer y Curl
3. La ecuación de estado de Soave

Problema 10.31. Calcule la fugacidad de isobutileno como un gas en las siguientes condiciones

1. A 280°C y 15 bar.
2. A 280°C y 105 bar.

Use el método que usted considere más apropiado con la información disponible.

Problema 10.32. Calcule la fugacidad para uno de los siguientes casos

1. Ciclopentano a 110°C y 275 bar. A 110°C la presión de vapor del ciclopentano es de 5.267 bar.

Tabla 10.10: Datos de factor de compresibilidad para 1-buteno a 280°F.

P (en Psia)	z
14.9	0.991
100	0.936
200	0.865
300	0.781
400	0.675
450	0.603
500	0.496
600	0.177
800	0.221
1000	0.267

2. 1-Buteno a 120°C y 34 bar. A 120°C la presión de vapor del 1-buteno es de 25.83 bar. Sin embargo siéntase con la libertad de hacer los cálculos para ambos casos, y de derivar las conclusiones a que hubiera lugar.

Problema 10.33. Para los siguientes casos, deduzca la relación entre las fugacidades del estado final e inicial, suponiendo que se trata de un vapor que experimenta un cambio de estado isotérmico

1. De 9000 kPa y 400°C, a 300 kPa.
2. De 1000 kPa y 300°C, a 20 kPa

Problema 10.34. Calcule la fugacidad de uno de los siguientes líquidos a su temperatura de ebullición normal y a 200 bar

1. n-pentano
2. Isobuteno
3. 1-buteno

Problema 10.35. Suponiendo que la fase vapor se comporta de acuerdo con la ecuación de Pitzer y Curl y que el volumen molar de líquido saturado está dado por la ecuación de Rackett (*J. Chem. Eng. Data*, vol. 15, pp. 514-517, 1970)

$$V^{L.sat} = V_c z_c^{(1-T_r)^{2/7}}$$

Grafique la fugacidad (f) y el coeficiente de fugacidad (ϕ) en función de la presión utilizando una correlación apropiada para predecir el segundo coeficiente del virial, para uno de los siguientes casos

1. Cloroformo a 200°C para el intervalo 0-40 bar. A 200°C la presión de vapor del cloroformo es de 22.27 bar.
2. Isobutano a 40°C para el intervalo de presiones de 0 a 10 bar. A 40°C la presión de vapor del isobutano es de 5.28 bar.

Problema 10.36. Calcular la fugacidad del agua líquida a 200 psia y 300°F por integración numérica utilizando la información de las tablas de vapor. Compare este resultado con el que obtendría suponiendo que el vapor saturado a 300°F se comporta como gas ideal.

Problema 10.37. Calcular la fugacidad del vapor de agua a 400°C y 9000 kPa utilizando los siguientes modelos:

1. Tablas de vapor de agua
2. Cartas de Lee-Kesler
3. La ecuación de estado de Peng-Robinson

Problema 10.38. Determine la fugacidad del etano a 3000 kPa y 184.5 K (líquido) utilizando la ecuación de estados de Peng-Robinson. Suponga que el volumen del etano líquido es independiente de T y P , y que su volumen específico es igual al del etano líquido saturado a 184.5 K.

Problema 10.39. Determine la fugacidad parcial del etano(1) y del nitrógeno(2) en una mezcla equimolar gaseosa de estas especies a 430 K y 40,85 atm (4139.13 kPa). Para sus cálculos utilice

1. La ecuación de Pitzer y Curl
2. La ecuación de Redlich-Kwong
3. La ecuación de Soave
4. La ecuación de Peng y Robinson

Problema 10.40. A 25°C y 20 atm la fugacidad parcial (\hat{f}_1) del componente 1 en una mezcla líquida binaria se calcula mediante

$$\hat{f}_i = 50 x_1 - 80 x_1^2 + 40 x_1^3$$

donde x_1 es la fracción molar del componente 1. Determine

1. La fugacidad del componente 1 puro.
2. El coeficiente de fugacidad del componente 1 puro.
3. La constante de Henry para el componente 1
4. La expresión para el coeficiente de actividad γ_1
5. Una expresión para el cálculo de \hat{f}_2 utilizando la ecuación de Gibbs-duhem.

Problema 10.41. Para el sistema etileno(1)/propileno(2) como gas, calcule \hat{f}_1 , \hat{f}_2 , $\hat{\phi}_1$, $\hat{\phi}_2$, a 150°C y 30 bar con una composición $y_1 = 0,35$

1. Aplicando las ecuaciones derivadas de la EdE de Pitzer y Curl.
2. Suponiendo que la mezcla se comporte como solución ideal.

Problema 10.42. Para el sistema metano(1)/etano(2)/propano(3) como gas, calcule \hat{f}_1 , \hat{f}_2 , \hat{f}_3 , $\hat{\phi}_1$, $\hat{\phi}_2$, y $\hat{\phi}_3$, a 100°C y 35 bar con una composición $y_1 = 0,21$, $y_2 = 0,43$

1. Aplicando la ecuación derivada de la EdE de Pitzer y Curl.
2. Suponiendo que la mezcla se comporte como solución ideal.

Problema 10.43. Estime el factor de compresibilidad, la entalpía y entropía residual para una mezcla equimolecular de propano(1) y n-pentano a 75°C y dos bar. Los segundos coeficientes del virial en [$\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$] son los dados en la tabla (10.11).

Tabla 10.11: Valores del segundo coeficiente del virial.

$T^\circ\text{C}$	B_{11}	B_{22}	B_{12}
50	-331	-980	-558
75	-276	-809	-466
100	-235	-684	-399

Problema 10.44. Use la información dada en el ejercicio anterior para evaluar los coeficientes de fugacidad parcial como función de la composición de los componentes bajo las mismas condiciones de presión y de temperatura. Grafique los resultados en una sola figura en función de la fracción molar y analice sus características.

Problema 10.45. Para la misma mezcla y condiciones del ejercicio anterior evalúe los coeficientes de fugacidad parcial como función de la composición de los componentes bajo las mismas condiciones de presión y de temperatura, usando la ecuación de estado de Peng y Robinson. Grafique los resultados en una sola figura en función de la fracción molar y analice sus características.

Problema 10.46. Utilizando la información sobre el factor de compresibilidad de CO_2 a una temperatura constante de $150^\circ C$ dada en la tabla (10.12), elabore gráficas de la fugacidad y del coeficiente de fugacidad en función de la presión hasta 500 bar. Compare los resultados con los que se obtienen usando la correlación generalizada representada por la ecuación

$$\phi_i = \phi^o (\phi^1)^{\omega_i}$$

Tabla 10.12: Datos del factor de compresibilidad de CO_2 a $150^\circ C$

P/bar	z
10	0.985
20	0.970
40	0.942
60	0.913
80	0.885
100	0.869
200	0.765
300	0.762
400	0.824
500	0.910

Problema 10.47. Utilizando la ecuación de estado de Pitzer y Curl extendida a sistemas multicomponentes, se puede calcular el coeficiente de fugacidad de la mezcla mediante la ecuación

$$\ln \phi_m = \int_0^P (z_m - 1) \frac{dP}{P}$$

idéntica a la desarrollada para compuestos puros, donde

$$z_m = 1 + \left(\frac{B_m(T)}{R} \right) \frac{P}{T} \quad \text{válida en el intervalo} \quad P \leq 0,5 T \frac{\sum_{i=1}^C y_i P_{c_i}}{\sum_{i=1}^C y_i T_{c_i}}$$

con

$$B_m(T) = \sum_{i=1}^C \sum_{j=1}^C y_i y_j B_{ij}(T) \quad (10.8)$$

La expresión resultante será

$$\ln \phi_m = \int_0^P (z_m - 1) \frac{dP}{P} = \frac{P}{RT} B_m(T) = \frac{P}{RT} \sum_{i=1}^C \sum_{j=1}^C y_i y_j B_{ij}(T)$$

Desarrolle la expresión para el cálculo del coeficientes de fugacidad para mezclas,

1. Binaria.

$$\ln \phi_m = \frac{P}{RT} [y_1^2 B_{11} + 2 y_1 y_2 B_{12} + y_2^2 B_{22}]$$

2. Ternaria.

$$\ln \phi_m = \frac{P}{RT} [y_1^2 B_{11} + y_2^2 B_{22} + y_3^2 B_{33} + 2 y_1 y_2 B_{12} + 2 y_1 y_3 B_{13} + 2 y_2 y_3 B_{23}]$$

Problema 10.48. Utilizando la ecuación para el cálculo de los coeficientes de fugacidad parcial deducida en el texto

$$\ln \hat{\phi}_i = \frac{P}{RT} \left[B_{ii} + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^C \sum_{k=1}^C y_j y_k (2\delta_{ij} - \delta_{jk}) \right]$$

donde

$$\delta_{ij} = 2 B_{ji} - B_j - B_i$$

$$\delta_{jk} = 2 B_{jk} - B_j - B_k$$

con $\delta_{ii} = \delta_{kk} = 0$ y $\delta_{ki} = \delta_{ik}$, desarrolle las ecuaciones aplicables a:

1. Una mezcla binaria.

$$\ln \hat{\phi}_1 = \frac{P}{RT} [B_{11} + y_2^2 \delta_{12}]$$

$$\ln \hat{\phi}_2 = \frac{P}{RT} [B_{22} + y_1^2 \delta_{12}]$$

2. Una mezcla ternaria.

$$\ln \hat{\phi}_1 = \frac{P}{RT} [B_{11} + y_2^2 \delta_{12} + y_3^2 \delta_{13} + y_2 y_3 (\delta_{12} + \delta_{13} - \delta_{23})]$$

$$\ln \hat{\phi}_2 = \frac{P}{RT} [B_{22} + y_1^2 \delta_{21} + y_3^2 \delta_{23} + y_1 y_3 (\delta_{21} + \delta_{23} - \delta_{13})]$$

$$\ln \hat{\phi}_3 = \frac{P}{RT} [B_{33} + y_1^2 \delta_{31} + y_2^2 \delta_{32} + y_1 y_2 (\delta_{31} + \delta_{32} - \delta_{12})]$$

Aplicando ahora el teorema de Euler a estos resultados demuestre que

■ Para un sistema binario

$$\ln \phi_m = y_1 \ln \hat{\phi}_1 + y_2 \ln \hat{\phi}_2$$

■ Para un sistema ternario

$$\ln \phi_m = y_1 \ln \hat{\phi}_1 + y_2 \ln \hat{\phi}_2 + y_3 \ln \hat{\phi}_3$$

Problema 10.49. Para la misma mezcla y condiciones del ejercicio anterior evalúe los coeficientes de fugacidad parcial como función de la composición de los componentes bajo las mismas condiciones de presión y de temperatura, usando la ecuación de Peng-Robinson. Grafique los resultados en una sola figura en función de la fracción molar y analice sus características.

Problema 10.50. Calcule la fugacidad o el coeficiente de fugacidad parcial según corresponda, para los siguientes gases a 290 K y 800 bar

1. Oxígeno puro

2. Nitrógeno puro

3. Una mezcla cuya composición es 30 % molar en oxígeno usando la regla de Lewis-Randall.

4. La misma mezcla del punto anterior usando la ecuación de Peng-Robinson. Las ecuaciones necesarias están en uno de los apéndices)

Problema 10.51. Calcule la fugacidad de del agua a 400°C y 2 MPa, y 50 Mpa, usando

1. Usando solo las tablas de vapor.
2. Usando el principio de los estados correspondientes.
3. Usando la ecuación de estado de Peng-Robinson.

Problema 10.52. Una corriente de gas a 310°C y 14 bar debe ser comprimida a 345 bar antes de ser enviada por una tubería enterrada. Suponiendo que la compresión es realizada adiabáticamente y reversiblemente, determine al temperatura a la salida del compresor y el trabajo de compresión necesario, usando la ecuación de estado de Peng-Robinson y considerando que la corriente consiste en

1. Metano puro.
2. 95 % moles de metano en etano.
3. 5 % moles de metano en 95 % moles de etano.
4. Compare sus resultados con los resultados que se obtendrían usando la ecuación de estado del gas ideal.

Problema 10.53. Para los siguientes casos, establezca la relación entre las fugacidades del estado final e inicial, suponiendo que se trata de un vapor que experimenta un cambio de estado isotérmico

1. De 9000 kPa y 400°C, a 300 kPa.
2. De 1000 kPa y 300°C, a 20 kPa

Problema 10.54. Suponga que la ecuación (??) es válida para la fase vapor y que el volumen molar del líquido saturado está dado por la ecuación de Rackett (*J. Chem. Eng. Data*, vol. 15, pp. 514-517, 1970)

$$V^{L.sat} = V_c z_c^{(1-T_r)^{2/7}}$$

Grafique la fugacidad (f) y el coeficiente de fugacidad (ϕ) en función de la presión para uno de los siguientes casos

1. Cloroformo a 200°C para el intervalo 0-40 bar. A 200°C la presión de vapor del cloroformo es de 22.27 bar.
2. Isobutano a 40°C para el intervalo de presiones de 0 a 10 bar. A 40°C la presión de vapor del isobutano es de 5.28 bar.

Problema 10.55. 1. Calcular el cambio de entropía cuando se mezclan 2 metros cúbicos de metano con 1 metro cúbico de propano, ambos a 5 bar y 40°C, para obtener una mezcla en las mismas condiciones de presión y temperatura que los componentes puros. Hágalo suponiendo

- 1.1. Comportamiento de gas ideal
- 1.2. Que se comporta según la EdE de Pitzer y Curl
- 1.3. Que se comporta según la Ede de RKS
2. Demostrar que para ecuaciones de estado explícitas en P ($P=f(T,v,)$) el coeficiente de fugacidad parcial para un compuesto en una mezcla se puede calcular con la ecuación:

$$\ln \left(\phi_i \right) = \int_{v_m}^{\infty} \left[\left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} - \frac{RT}{V} \right] dV - RT \ln (z_m)$$

